现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶硫化

■ 侯亚合 游长江 主编

XIANGJIAO LIUHUA

化学工业出版社

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编　游长江

橡胶硫化

XIANGJIAO LIUHUA

■ 侯亚合　游长江　主编

化学工业出版社
·北京·

本书首先对橡胶的硫化原理、硫化设备、硫化体系的选取、硫化介质、硫化工艺方法进行了介绍，然后对各种橡胶的硫化特性以具体实例进行了说明，最后对硫化工艺常见质量问题及解决方法等进行了概述。

本书可供橡胶工业从事橡胶制品科研、设计、生产、应用、管理等方面人员使用，也可供高等院校、高职院校、中专学校有关专业的教师、学生阅读和参考。

图书在版编目（CIP）数据

橡胶硫化/侯亚合，游长江主编．—北京：化学工业出版社，2013．3
（现代橡胶技术丛书）
ISBN 978-7-122-16274-8

Ⅰ．①橡…　Ⅱ．①侯…②游…　Ⅲ．①硫化（橡胶）
Ⅳ．①TQ330．6

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 003686 号

责任编辑：赵卫娟　　文字编辑：冯国庆
责任校对：蒋　宇　　装帧设计：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）
印　　装：大厂聚鑫印刷有限责任公司
710mm×1000mm　1/16　印张 13½　字数 265 千字　2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http：//www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：48.00 元

版权所有　违者必究

《现代橡胶技术丛书》编委会

主　编： 游长江

副主编： 刘安华　朱信明

编　委（按姓氏笔画排序）：

马　翔	王　进	王志坤	王国志	王凌云
王雪飞	王慧敏	邓　峰	邓名煊	古年年
石小华	关安展	刘安华	刘秀玲	朱泓锁
朱信明	许志定	邢立华	何孟群	吴丽娟
宋帅帅	张　通	张　博	张　锐	张　馨
张小萍	张兆红	张安强	张秋扬	李　惠
李晓光	杨　昭	杨　超	杨　慧	迟　霞
邱志文	陈绍军	周春民	林达文	侯亚合
姚　亮	胡宇新	赵　军	钟燕辉	唐凤满
涂华锦	莫晓滨	庾光忠	黄　捷	黄自华
黄良平	彭立群	游长江	游海琦	蔡　辉

前　言

硫化是橡胶制品制造工艺的最后一个流程，也是橡胶制品加工中最主要的物理-化学变化过程。这一过程使未硫化胶料转变为交联硫化胶，从而赋予橡胶各种宝贵的物理机械性能，使橡胶成为应用广泛的工程材料，在许多重要部门和现代尖端科技领域如交通、能源、航天航空及宇宙开发等方面都发挥了重要作用。

本书主要介绍橡胶硫化的基本原理；常见硫化设备的基本知识、基本结构、使用和维护；常见硫化体系的组成与选择；常用的硫化介质和硫化工艺方法；常用橡胶的硫化特性；硫化常见质量问题及解决办法。

本书共分六章，第一章～第三章、第六章由侯亚合编写；第四章由张小萍编写；第五章由宋帅帅编写。全书由侯亚合、游长江审定并组织编写。

本书在编写过程中，参阅了大量的现行有效国家标准和其他技术资料，并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助。

徐州工业职业技术学院朱信明教授、聂恒凯教授、翁国文教授和徐轮橡胶有限公司韦帮风总工程师等橡胶技术专家及工程技术人员在编写过程中提供了有关技术资料与图片，并提出了许多宝贵的意见，在此特别鸣谢。

由于参加编写的单位和个人很多，在此恕不一一列举，仅向他们表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订，但由于编写人员多、资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏之处，敬请读者指正。

编　者

2013 年 1 月

目　录

第 1 章　硫化原理 …… 1

1.1　硫化历程 …… 3

1.1.1　焦烧阶段 …… 4

1.1.2　热硫化阶段 …… 5

1.1.3　平坦硫化阶段 …… 5

1.1.4　过硫化阶段 …… 5

1.1.5　理想硫化过程 …… 6

1.1.6　正硫化及其测定方法 …… 7

1.2　硫化机理 …… 14

1.2.1　交联反应 …… 14

1.2.2　热塑性弹性体 …… 27

1.2.3　几种橡胶硫化机理 …… 30

1.3　硫化条件的选取与确定 …… 40

1.3.1　硫化温度 …… 41

1.3.2　硫化压力 …… 43

1.3.3　硫化时间 …… 45

第 2 章　硫化设备 …… 56

2.1　卧式硫化罐 …… 56

2.1.1　用途和分类 …… 56

2.1.2　规格表示 …… 56

2.1.3　基本结构 …… 56

2.1.4　可编程逻辑控制器在卧式硫化罐上的应用 …… 64

2.1.5　维护保养 …… 64

2.2　平板硫化机 …… 65

2.2.1　用途和分类 …… 65

2.2.2　规格表示 …… 65

2.2.3　基本结构 …… 66

2.2.4　主要零部件 …… 69

2.2.5　维护保养 …… 73

2.2.6　抽真空平板硫化机 …… 74

2.3 注射成型机………76
2.3.1 用途和分类………76
2.3.2 规格表示………78
2.3.3 注射机的结构………78
2.3.4 安全操作与维护保养………86
2.4 个体硫化机………87
2.4.1 用途和分类………87
2.4.2 外胎个体硫化机………88
2.4.3 内胎个体硫化机………90
2.4.4 安全操作与维护保养………90
2.4.5 外胎定型硫化机………91
2.4.6 活络模具………100
第 3 章 硫化体系………105
3.1 硫黄硫化体系………105
3.1.1 硫化剂………106
3.1.2 促进剂………111
3.1.3 活性剂………120
3.1.4 防焦剂………124
3.2 过氧化物硫化体系………126
3.2.1 过氧化物类型………126
3.2.2 过氧化物硫化的配方设计………127
3.2.3 过氧化物的半衰期………127
第 4 章 硫化介质和硫化工艺方法………129
4.1 硫化介质………129
4.1.1 饱和蒸汽………129
4.1.2 过热水………131
4.1.3 热空气………131
4.1.4 固体熔融液………133
4.2 硫化工艺方法………134
4.2.1 室温硫化法………135
4.2.2 冷硫化法………135
4.2.3 热硫化法………135
第 5 章 常用橡胶的硫化特性………153
5.1 天然橡胶………153
5.2 丁苯橡胶………156
5.3 顺丁橡胶………157

5.4　异戊橡胶 ………………………………………………………… 158
5.5　氯丁橡胶 ………………………………………………………… 158
5.6　三元乙丙橡胶 …………………………………………………… 163
5.7　丁基橡胶 ………………………………………………………… 166
5.8　丁腈橡胶 ………………………………………………………… 169
5.9　氢化丁腈橡胶 …………………………………………………… 173
5.10　卤化丁基橡胶 ………………………………………………… 173
5.11　硅橡胶 ………………………………………………………… 177
5.12　氟橡胶 ………………………………………………………… 178
5.13　氯醚橡胶 ……………………………………………………… 179
5.14　聚氨酯橡胶 …………………………………………………… 181
5.15　氯磺化聚乙烯橡胶 …………………………………………… 182
5.16　各种橡胶并用及其硫化特性 ………………………………… 183
5.16.1　NR 并用胶 ……………………………………………… 183
5.16.2　丁苯橡胶并用胶 ………………………………………… 184
5.16.3　顺丁橡胶并用胶 ………………………………………… 184

第 6 章　硫化工艺常见质量问题及解决办法 ………………………… 185
6.1　硫化制品外观质量缺陷与状况 ………………………………… 185
6.1.1　表面状况 ………………………………………………… 187
6.1.2　缺料 ……………………………………………………… 187
6.1.3　缺胶 ……………………………………………………… 187
6.1.4　表面空隙 ………………………………………………… 189
6.1.5　产生麻点 ………………………………………………… 189
6.1.6　内部缺陷 ………………………………………………… 189
6.1.7　熔合部不良 ……………………………………………… 189
6.1.8　开模缩裂 ………………………………………………… 190
6.1.9　制品变形 ………………………………………………… 191
6.1.10　流痕 …………………………………………………… 191
6.1.11　表面破坏 ……………………………………………… 192
6.1.12　尺寸变化 ……………………………………………… 192
6.1.13　脱模不良 ……………………………………………… 193
6.1.14　模具污染 ……………………………………………… 194
6.1.15　黏合不良 ……………………………………………… 195
6.1.16　喷霜 …………………………………………………… 196
6.1.17　渗出 …………………………………………………… 196
6.1.18　变色与污染 …………………………………………… 196

6.1.19 老化 …… 196
6.2 加工工序的影响 …… 197
6.2.1 计量 …… 197
6.2.2 混炼工序 …… 198
6.2.3 保管 …… 199
6.2.4 预成型 …… 200
6.2.5 硫化 …… 200
6.2.6 修边 …… 201
6.2.7 检查 …… 202
6.3 解决硫化质量缺陷的对策 …… 202
参考文献 …… 204

第 1 章　硫化原理

在加热或辐射条件下，胶料中的生胶与硫化剂发生化学反应，由线型大分子链通过交联而成为三维立体网状结构，并使胶料的物理机械性能及其他性能随其发生根本变化，这个过程称为硫化。

硫化是橡胶加工的主要工艺之一，也是橡胶制品生产的最后一道工序，使未硫化胶料转变为硫化胶，从而赋予橡胶各种宝贵的物理性能，使橡胶制品更好地适应和满足使用要求，成为应用广泛的工程材料，在许多重要部门和现代尖端科技如交通、能源、航空航天及宇宙开发的各个方面都发挥了重要作用。

硫化反应是美国发明家查理·固特异（Charles Goodyear）于 1839 年发现的，他将硫黄与橡胶混合加热制得性能较好材料。这一发现是橡胶发展史上重要的里程碑。英国发明家托马斯·汉考卡（Thomas Hancock）最早把这一方法用于工业生产，他的朋友威廉·布罗克登（Willian Brockdon）用“硫化”命名这个过程。至今，人们仍然沿用“硫化”这一术语。

“硫化”一词有其历史性，是因最初的天然橡胶制品用硫黄作交联剂进行交联而得名。随着橡胶工业的发展，硒、碲、多硫化物以及非硫黄交联剂，如有机过氧化物、金属氧化物、苯醌及其衍生物、合成树脂、胺类化合物等都可以使橡胶硫化，有些胶料甚至不需要交联剂，采用 γ 射线也能硫化。因此硫化的更科学的意义应是“交联”或“架桥”，即线型高分子通过交联作用而形成的网状高分子的工艺过程。从物性上即是塑性橡胶转化为弹性橡胶或硬质橡胶的过程。“硫化”的含义不仅包括实际交联的过程，还包括产生交联的方法。

20 世纪 60 年代末期和 70 年代初期，热塑性橡胶（thermoplastic rubber，TPR）的出现使橡胶交联过程的概念得以扩展。随着合成橡胶的发展，并通过对各种合成橡胶的结构、硫化过程和硫化胶结构的深入研究，发现硫化胶的结构是复杂的，其中有化学交联键，也有分子间作用力所形成的组合，如结晶区和氢键，或其他形式的化学键，如离子键的交联。这些交联形式使硫化胶结构形成三维网状。例如氯丁橡胶、羧基橡胶等在硫化过程中，由于极性基团的存在，形成离子键的特殊结构分子网（图 1-1）。

热塑性弹性体的嵌段共聚物所形成的三维网络的连接点是分子链中的一些硬链段靠分子间作用力结合一起，如图 1-2 所示。但是，现代的硫化概念仍然是线型的橡胶分子链通过化学交联形成三维网状结构的过程。

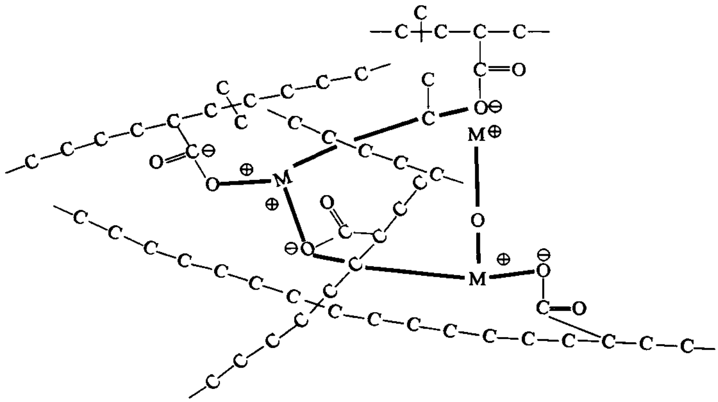


图 1-1 羧基橡胶硫化胶网络结构示意

羧基阴离子和金属阳离子的静电结合

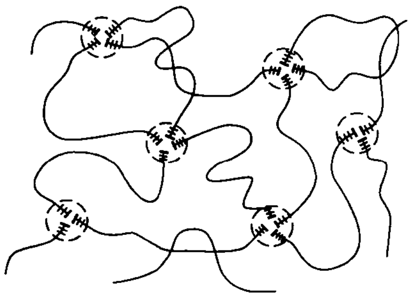


图 1-2 热塑性弹性体网络示意

聚苯乙烯⊢⊢⊢；橡胶分子链——

橡胶经硫化（交联）使原结构发生改变，这必然导致橡胶在物理及化学性质方面的变化，橡胶在硫化过程中物理机械性能的变化如图 1-3 所示。

橡胶的硫化过程是硫化胶结构连续变化的过程。如天然橡胶的交联键数量在一定的硫化时间内逐渐增加，而达到一个极限值后又有所下降。此外，硫化过程中所生成的交联键类型以及交联键的分布都依硫化过程有所变化。

由如图 1-3 可知，不同结构的橡胶，在硫化过程中物理机械性能的变化虽然有不同的趋向，但大部分性能的变化却基本一致，即随硫化时间的增加，除了拉断伸长率和永久变形下降外，其余指标均提高。因为未硫化的生胶是线型结构，其分子链具有运动的独立性，而表现出可塑性大，伸长率高，并具有可溶性。经硫化后，在分子链之间形成交联键而成为空间网状结构，因而在分子间除次价力外，在分子链彼此结合处还有主价力的作用，并且因交联键的存在，使分子链间不能产生相对滑移，但链段运动依然存在。所以硫化胶比生胶的拉伸强度大，定伸应力高，拉断伸长率小，而弹性大，并失去可溶性，而只产生有限溶胀。

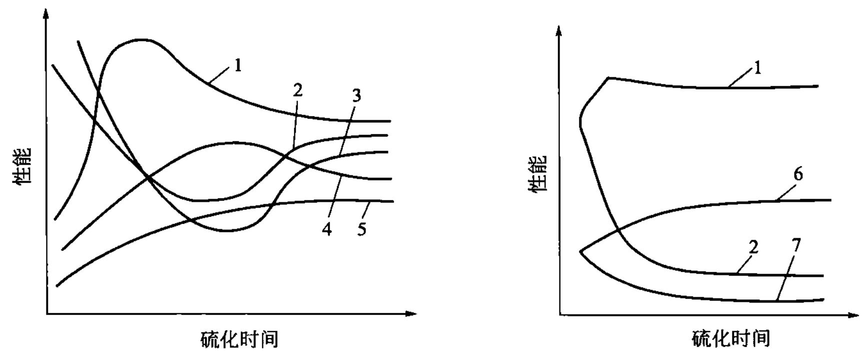


图 1-3　橡胶在硫化过程中物理机械性能的变化

1—拉伸强度；2—拉断伸长率；3—溶胀性能；4—回弹性；5—硬度；6—定伸应力；7—永久变形

此外，硫化胶的耐温范围大大变宽。以天然橡胶为例，其生胶仅在 5～35℃范围内保持弹性，而硫化胶可在－40～130℃的温度范围内保持高弹性。这是因为交联限制了分子链的运动，使其在低温下不易结晶变硬，而在高温下又不产生塑性流动的结果。

还有，在硫化过程中，由于交联作用，使橡胶分子结构中的双键或活性官能团的数量逐渐减少。另外，交联键的不断形成使橡胶分子链段的热运动减弱，低分子物质的扩散作用受到阻碍。因此，使橡胶的化学稳定性、耐热氧老化性能得到提高，同时，橡胶的耐气透性及密度也有所提高。

1.1　硫化历程

一个完整的硫化体系主要由硫化剂、活化剂、促进剂所组成。硫化反应是一个多元组分参与的复杂的化学反应过程。它包含橡胶分子与硫化剂及其他配合剂之间发生的一系列化学反应。在形成网状结构时伴随着发生各种副反应。其中，橡胶与硫黄的反应占主导地位，它是形成空间网络的基本反应。

硫化过程的第一阶段为焦烧阶段，也称硫化诱导期。在这个阶段中，先是硫黄、促进剂、活化剂的相互作用，使氧化锌在胶料中溶解度增加，活化促进剂，使促进剂与硫黄之间反应生成一种活性更大的中间产物；然后进一步引发橡胶分子链，产生可交联的橡胶大分子自由基（或离子）。第二阶段为热硫化阶段，也称预硫化，即可交联的自由基（或离子）与橡胶分子链产生反应，生成交联键。第三阶段为硫化平坦阶段，也称正硫化阶段，此阶段的前期，交联反应已趋于完成，初始形成的交联键发生短化、重排和裂解反应，最后网络趋于稳定，获得网络相对稳定的硫化胶。第四阶段是过硫化阶段（对天然橡胶来说是硫化返原阶段）。

在硫化过程中，橡胶的各种性能随硫化时间而变化。将橡胶的某一种性能的

变化与硫化时间作曲线图，即得硫化历程图。从图 1-3 可以看出，橡胶在硫化过程中，拉伸强度、回弹性、伸长率和溶胀性能都是按照出现极大值或极小值的动力学曲线而变化的。而对于带有侧基的丁苯橡胶、丁腈橡胶等，在硫化过程中也有类似的变化，只不过在较长的硫化时间内，各种性能的变化较为平坦，曲线出现的极大或极小值不甚明显。在加工过程中正确掌握这种变化规律，对于控制橡胶的性能是非常重要的。

在硫化过程中，胶料各种性能变化的转折时间，主要取决于生胶的性质、硫化条件、配合剂尤其是硫化体系的性质和用量。因此，研究硫化过程有利于研究硫化配合剂和正确掌握配方技术。通常，多数采用橡胶的某一项物性随硫化时间的变化曲线，来表征硫化的历程和胶料性能变化的规律。图 1-4 所示是用转矩与硫化时间的变化关系曲线来描述整个硫化历程的，所以称为硫化历程图。

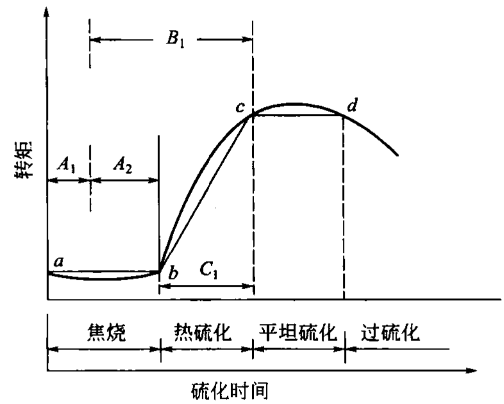


图 1-4 硫化历程图

橡胶硫化历程图基本呈卧 S 形，刚开始时胶料的温度较低，因而胶料的黏度较大，随着胶料不断加热，温度上升，胶料的黏度下降，经过一定时间后胶料开始硫化交联，胶料黏度（强度）不断上升，达到最大值时进入硫化动态平衡，此时强度维持基本不变，最后橡胶开始裂解（或结构化）后强度下降。整个橡胶硫化历程图按各过程的实质分为焦烧、热硫化、平坦硫化和过硫化阶段四个阶段。

1.1.1 焦烧阶段

焦烧阶段（硫化诱导期）是图 1-4 中 *ab* 段，胶料有很好的流动性。这一阶段决定了胶料焦烧性及加工安全性。这一阶段的终点，胶料开始交联，丧失流动性。此段曲线呈 U 形，焦烧阶段橡胶基本上没有发生交联，胶料呈黏流状态。焦烧阶段是热硫化开始前的延迟作用时间，相当于硫化反应中的诱导期，称为焦烧时间。这段时间的长短与生胶本身的性质、胶料配方有关，主要取决于所用助剂，如果采用迟延性促进剂，可以得到较长的焦烧时间，而且有较高的加工安全

性。在工艺操作过程中胶料的受热历程也是一个重要的影响因素。

胶料在加入硫化剂和促进剂后，就具有了硫化的内在条件，可以说橡胶的硫化从此点已经开始。由于橡胶具有热积累的特性，所以胶料的实际焦烧时间包括了操作焦烧时间 A_1 和剩余焦烧时间 A_2。

A_1 是指橡胶加工过程中因热积累效应所消耗去的焦烧时间，这个时间取决于加工条件，例如胶料混炼、热炼、压延、压出等工艺条件。A_2 是指胶料在模型加热时保持流动性的时间。在 A_1 和 A_2 之间没有固定界限，随着胶料操作和停放条件而变化，一个胶料经历的加工次数越多，加工温度越高，时间越长，停放时间越长，停放温度越高，其操作焦烧时间就越长，如图 1-4 所示。

同时，相应缩短了剩余焦烧时间即缩短了胶料在模型中的流动时间，通常胶料在保证基本工艺要求前提下应尽量避免经受多次的机械作用。如果胶料在加入硫化剂和促进剂后，在硫化前的加工工艺过程中因出现温度过高和经过多次的返工处理等时，则胶料或部分胶料可能出现早期的硫化现象，这种现象称为焦烧现象。胶料出现焦烧时，胶料已进入硫化阶段，胶料在模型中已不能流动。

1.1.2 热硫化阶段

热硫化阶段是图 1-4 中 *bc* 段，它是从热硫化交联至一定轻微程度点（轻微程度点不是很明确的）开始，此段曲线呈直线上升的趋势，逐渐产生立体网络结构，橡胶的弹性和拉伸强度快速上升。胶料已失去流动性，呈固体状态，产品可以整体取出，但性能不高。这段时间的长短取决于胶料配方。热硫化阶段通常作为衡量硫化反应速率快慢的标志。

1.1.3 平坦硫化阶段

图 1-4 中的 *cd* 段相当于硫化反应中网络结构形成期，这时交联反应已趋于完成，并开始发生交联键的重排和裂解反应。在这个阶段内，这两种反应与交联反应处于平衡状态，所以在硫化曲线中呈现一段较为平坦的曲线区间。该平坦期的长短取决于配方中的促进剂和防老剂。在这个硫化区间，橡胶保持最佳性能，所以一般橡胶硫化应在该区间中一点结束。

1.1.4 过硫化阶段

图 1-4 中 *d* 点以后的部分相当于硫化反应中网络结构形成的后期，存在着交联的重排，但主要是交联键及链段的热裂解反应，因此胶料的强力性能显著下降。

在硫化历程图中，从胶料开始加热起至出现平坦期止所经过的时间称为产品的硫化时间，也就是通常所说的“正硫化时间”，它等于焦烧时间和热硫化时间之和。但由于焦烧时间有一部分被操作过程所消耗，所以胶料在模型中加热的时间应为 B_1，即模型硫化时间，它等于剩余焦烧时间 A_2 加上热硫化时间。然而每

批胶料的剩余焦烧时间都有所差别，其变动范围在 A_1 和 A_2 之间。

1.1.5 理想硫化过程

理想的硫化历程应具备四个条件。

(1) 应有足够的焦烧时间与加工过程相适应。要充分保证胶料在加工过程中不发生焦烧，对于模型制品还要保证胶料在硫化模型内有一定的软化和流动，以充满模型，所以焦烧时间不应太短。但焦烧时间也不应过长，否则会拖长硫化时间。对于非模型制品，因需要较快的定型速率，焦烧时间更不能过长。

(2) 应有较快的硫化速率（在制品厚度、热导率和热源允许的条件下），以提高生产效率。

(3) 应有较长的硫化平坦期，以保证硫化操作中的安全，减少过硫危险以及制品各部位胶料硫化均匀一致，从而适应厚制品和多部件制品均匀硫化的需要。

(4) 在满足上述要求的同时，应有较高的性能，即增高硫化曲线的峰值，以提高制品的质量。

要实现上述条件，必须正确选择硫化条件和硫化体系。目前比较理想的是具有迟效性的次磺酰胺类促进剂的硫化体系。理想的硫化曲线如图 1-5 所示。

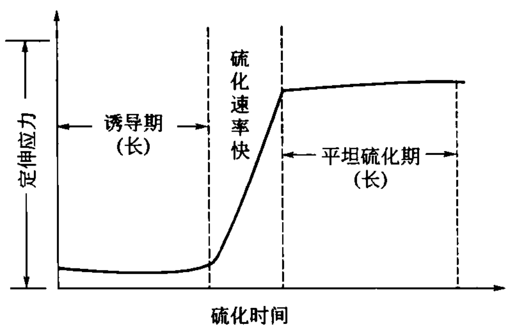


图 1-5 理想的硫化曲线

另一种描述硫化历程的曲线是采用硫化仪测出的硫化曲线，其形状和硫化历程图相似，是一种连续曲线，如图 1-6 所示，从图中可以直接计算各阶段所对应时间。

由硫化曲线可以看出，胶料硫化在过硫化阶段可能出现三种形式：①曲线继续上升，这种状态是由于过硫化阶段中产生结构化作用所致，通常非硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和乙丙橡胶都可能出现这种现象；②曲线保持较长平坦期，通常用硫黄硫化的丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等都会出现这种现象；③曲线下降，这是胶料在过硫化阶段发生网络裂解所致，例如天然橡胶的普通硫黄硫化体系就是一个明显的例子。

由图可见，在硫化温度下，转矩开始下降，也就是黏度下降，到最低点后又

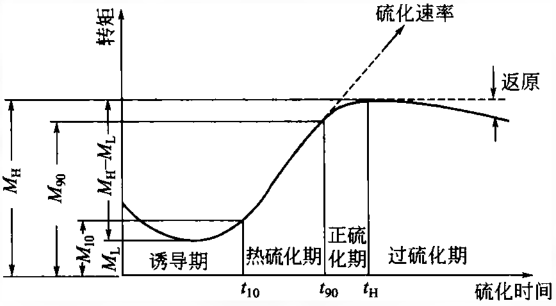


图 1-6　硫化曲线及其参数

开始上升，这表示硫化的开始，随着硫化的进行，转矩不断上升并达到最大值。

从图 1-6 的硫化曲线上可见下列参数：M_L（最小转矩）；M_H（最大转矩）；t_H（理论正硫化时间）；$M_{10}=M_L+(M_H-M_L)\times10\%$；$t_{10}$（焦烧时间）；$M_{90}=M_L+(M_H-M_L)\times90\%$；$t_{90}$（工艺正硫化时间）。

图 1-6 中曲线上显示了各硫化阶段：硫化诱导期、热硫化期、正硫化期、过硫化期。在硫化反应开始前，胶料必须有充分的迟延作用时间以便进行混炼、压延、压出、成型及模压时充满模型。一旦硫化开始，反应要迅速。因此，硫化诱导期对橡胶加工生产安全至关重要，是生产加工过程的一个基本参数。在热硫化阶段，橡胶与硫黄的交联反应迅速进行，曲线的斜率即硫化速率与交联键生成速率基本一致，并符合一级反应方程式。它与图 1-6 的热硫化段的硫化曲线相同。从理论上讲，胶料达到最大交联密度时的硫化状态称为正硫化，它与图 1-6 中的对应点是硫化仪中的最大转矩 M_H。

1.1.6　正硫化及其测定方法

1.1.6.1　正硫化及正硫化时间

在硫化历程中，橡胶的各种性能都随硫化时间而变化。当硫化达到某一阶段时，硫化胶的主要物理机械性能均达到或接近于最佳值，或者说硫化胶的综合性能达到最佳值时的硫化状态，既称为正硫化，又称为最宜硫化。

处在正硫化前期的称为欠硫，处于正硫化后期的称为过硫，处于欠硫和过硫期的硫化胶的物理机械性能都较差。

正硫化时间是指橡胶制品达到正硫化状态所需的最短时间。实际上，从硫化历程图可知，正硫化时间是一个范围，而不是一个点。平坦期越长，橡胶制品的物理性能越稳定。

实际上，橡胶的各项性能指标往往不会在同时间达到最佳值，只能根据某些主要性能指标来选择最佳点，确定正硫化时间，这种正硫化时间具有工艺意义，故常称为工艺正硫化时间。

处于正硫化阶段时，胶料的物理机械性能能保持最高值或略低于最高值。就

轮胎胎面胶而言，在正硫化范围内，它的回弹性、定伸应力、永久变形、滞后损失、耐磨性能都处于最佳范围之内。

但对许多胶料而言，其各项性能在某一时间不可能都处于最佳值，有些特性还会在一定程度上出现相互矛盾，因此必须根据胶料各项物理性能指标综合考虑，生产上只能根据某些主要指标来选择正硫化时间。如橡胶的撕裂强度、耐裂口性能在达到正硫化时间前稍微欠硫时最好。胶料的回弹性、生热性、抗溶胀性能及压缩永久变形则在轻微过硫时最好，而胶料的拉伸强度、定伸应力（指天然橡胶采用硫黄硫化时）、耐磨及耐老化性能则在正硫化时为最佳。

因此，正硫化时间的长短不仅与胶料的配方、硫化工艺方法、硫化温度和硫化压力等有直接的关系，而且受到所考察的某些主要性能的影响。这种以物理机械性能为考察对象，即物理机械性能处于最高值或接近最高值的硫化状态称为工艺正硫化。把这种考察上述许多因素之后而得到的正硫化时间称为工艺正硫化时间，显然，工艺正硫化时间更具有现实的工艺意义。

但在生产厚制品时（如轮胎），情形则不同。由于胶料的导热性差和高温硫化启模后的后硫化特性，则不能取理论正硫化时间、工艺正硫化时间作为它的硫化时间。据资料报道，一般的载重轮胎脱模后能产生20%～30%的硫化程度。如果以理论正硫化时间、工艺正硫化时间作为硫化时间，产品的硫化程度实际已经过硫化。把这种考察胶料性能、硫化工艺、制品特性等许多因素之后而得到的正硫化时间，称为工程正硫化时间。一般当制品厚度少于6mm时，硫化仪测定的工艺正硫化时间 t_{90} 与制品的工程正硫化时间相同。

以上谈及的都是属于非增长型的硫化曲线情形，比较容易确定其理论正硫化时间、工艺正硫化时间。但对于三元乙丙橡胶（EPDM）、丁基橡胶（IIR）以及它的橡塑共混体系，其硫化曲线是增长型的，从交联密度、硬度、定伸应力等无法区分欠硫、正硫化和过硫化，只能按产品主要性能指标来确定正硫化时间。

橡胶硫化的交联密度达到最大时所对应的理论正硫化时间具有科学性，但工程正硫化时间的确定，则具有指导生产的实践意义和经济意义，因为工程正硫化时间的确定取决于生产工艺条件、产品物性指标等因素。只有加工条件严格控制并使其标准化，才能生产出品质优良的产品。

1.1.6.2 正硫化的测定方法

测定正硫化时间的方法很多，在工艺上常用的有物理-化学法、物理性能法、仪器法三种。前两种方法是在一定的硫化温度下测定不同硫化时间的硫化胶样品的物理化学参数或物理机械性能，然后绘出硫化历程曲线，找出最佳值作为正硫化时间；后一种是用硫化仪在选定硫化温度下测定硫化曲线，直接从曲线上取值，找出正硫化时间。

(1) 物理-化学法

① 游离硫或结合硫测定法　此法分别测定各个不同硫化时间试片中的游离硫含量，然后绘出游离硫含量-硫化时间曲线，从曲线上找出游离硫含量最小值

所对应的时间即为正硫化时间。

因为橡胶的硫化过程是分子链与硫黄反应的过程，在硫化过程中，随着交联密度的增加，结合硫黄量也增加，游离硫越来越少，当结合硫达到最大值、游离硫达最小值时，即为最大交联密度，因此用此方法测得的正硫化时间为理论正硫化时间。虽然此法简单方便，但硫化过程所消耗的硫黄并非全部构成有效交联键。因此与硫化胶物性相关性较差，而且不适合非硫黄硫化胶料。唯一优点是能说明硫化胶料游离硫含量的高低，以及胶料喷霜程度的可能性。

② 溶胀法　此法是将不同硫化时间的试片置于良溶剂（如苯、汽油等）中，在恒温下经过一定时间到达溶胀平衡后，将试片取出称量，然后计算溶胀率，绘出硫化时间-溶胀曲线，如图 1-7 所示。

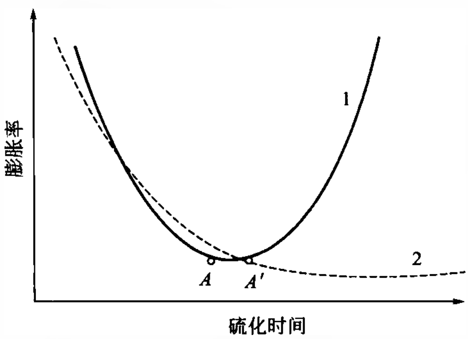


图 1-7　硫化胶的溶胀曲线

1—天然橡胶；2—合成橡胶

溶胀率按公式(1-1) 计算：

$$\alpha=\frac{V-V_0}{V_0}\times 100\% \tag{1-1}$$

式中　α——溶胀率；

V——试片在溶胀平衡时体积，mL；

V_0——试片在溶胀前的体积，mL。

也可以采用溶胀前后的质量计算溶胀率。

对于天然橡胶，溶胀曲线呈 U 形（图 1-7 中曲线 1），曲线最低点对应的时间即为正硫化时间；对于合成橡胶，曲线形状则类似于渐近线（图 1-7 中曲线 2），其转折点为正硫化时间。

溶胀法是公认为测定正硫化的标准方法，该法测定的正硫化时间为理论正硫化时间，因为交联密度越大，橡胶的溶胀率越小。

(2) 物理性能测定法　橡胶在硫化过程中，由于交联键的形成，它的物理机械性能随交联程度的增加而变化。因此所有的橡胶物理性能的测定方法都可用作正硫化的测定方法。在实际应用中，通常是根据某项产品的性能要求采用一项或

几项关键性能的试验作为测定正硫化的方法。例如轮胎胎侧胶，采用测定拉伸强度、定伸应力两项试验来标定正硫化；又如某些密封制品可测定压缩永久变形来标定正硫化。常用的几种方法如下。

① 300%定伸应力法　此法将不同硫化时间测定的300%定伸应力绘成曲线，如图1-8所示。当曲线自应力轴急剧转折时，这一转折点所对应的时间即为正硫化时间，或采用图解法，即坐标零点连接定伸应力上的硫化终点 E 成直线，再作一条与其平行的直线相切于定伸应力的曲线于 F 点。F 点对应的时间为正硫化时间。

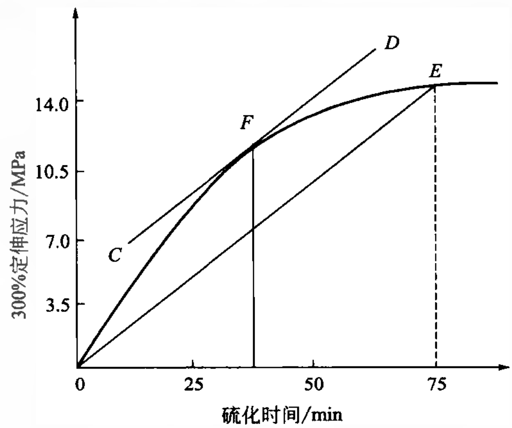


图 1-8　用定伸应力求正硫化时间的图解

实验结果表明，300%定伸应力与交联密度值成正比关系，由300%定伸应力确定的正硫化时间与理论正硫化时间一致。

② 拉伸强度法　拉伸强度法与定伸应力相似。通常选用拉伸强度最大值的点或平坦线的初始点（略小于最大值的点）所对应的时间作为正硫化时间。

实验证明，胶料的拉伸强度随交联密度的增加而增加，但在达到最大值后，又随交联密度的增加而降低。这是由于当交联密度进一步增加时，分子链的定向排列发生困难，所以本法测定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

③ 压缩永久变形法　此法是测定试样在不同硫化时间的压缩永久变形值，绘出曲线如图1-9所示。曲线的第二个转折点所对应的时间为正硫化时间。

在硫化过程中胶料的塑性逐步下降，弹性逐渐上升，胶料受压缩后的弹性复原倾向也就逐渐增加，压缩永久变形则越来越减小。因此可由压缩永久变形的变化曲线来确定硫化程度。压缩永久变形是一种动态变形，它与交联密度成反比关系，压缩永久变形越小，交联密度越大。因此由压缩永久变形所测得的正硫化时间与理论正硫化时间一致。

各个方法有不同侧重点，依据产品性能而定。因此以上各种方法测得的正硫化时间有差异。不同的正硫化测试方法对硫化状态的影响（丁苯橡胶）如图1-10

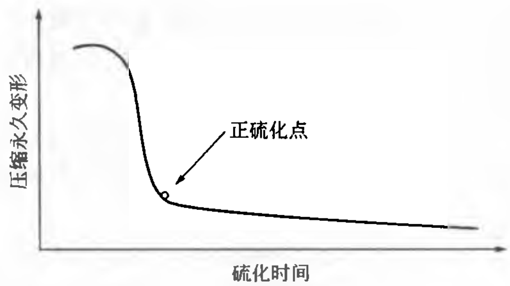


图 1-9 压缩永久变形法对硫化与硫化时间的关系

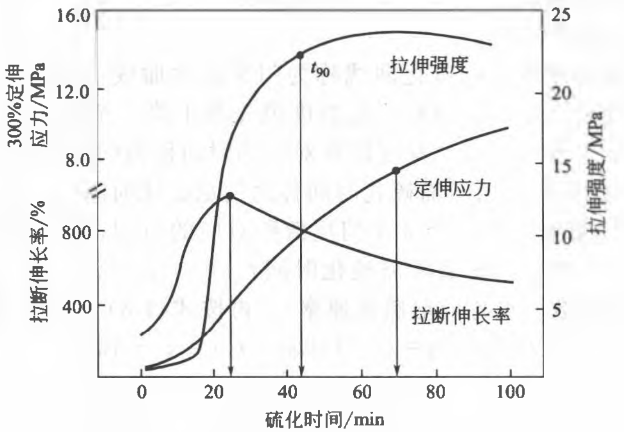


图 1-10 不同的正硫化测试方法对硫化状态的影响（丁苯橡胶）

所示。用拉伸强度测得的正硫化时间为 60min，而按 t_{90} 原则，它的正硫化时间为 45min；若按定伸应力方法判断，弯曲转折点或平行直线法求得的正硫化时间约为 70min；按拉断伸长率方法测定它的正硫化时间为 25～30min。以上说明，用物理机械性能方法测定的正硫化时间有时相差甚大。对于一种高性能的橡胶制品，必须综合各种物性指标，才能客观地平衡各种性能，取得满意效果。

④ 综合取值法 此法分别测定不同硫化时间的拉伸强度、定伸应力、硬度、压缩永久变形四项性能最佳值的对应时间，然后按下式取加权平均值作为正硫化时间，由此法确定的正硫化时间为工艺正硫化时间。

$$t=\frac{4T+2S+M+H}{8} \tag{1-2}$$

式中 t——正硫化时间，min；

T——拉伸强度最高值对应的时间，min；

S——压缩永久变形最低值对应的时间，min；

M——定伸应力最高值对应的时间，min；

H——硬度最高值对应的时间，min。

(3) 专用仪器法 这种方法是使用专门仪器来进行测试，常用的仪器有门尼黏度计和各种硫化仪等。它们都可以连续地测定硫化全过程的参数，例如初始黏度、焦烧时间、硫化速率、正硫化时间等。

这类仪器的原理是测量胶料在硫化过程中剪切模量的变化，而剪切模量与交联密度呈正比例关系。因此，硫化曲线实际反映了胶料在硫化过程中交联密度的变化。

① 门尼黏度计法 门尼黏度计是早期出现的测试胶料硫化特性的专用仪器，该法不但能测定生胶的门尼黏度或混炼胶的门尼黏度，表征胶料流变特性，而且能测定胶料的触变效应、弹性恢复、焦烧特性及硫化指数等性能，因此它是最早用于测定胶料硫化曲线的工具。虽然门尼黏度计不能直接读出正硫化时间，但可以用它来推算出硫化时间。

门尼黏度计测定胶料的硫化曲线称为门尼硫化曲线，如图 1-11 所示。由图可见，随着硫化时间增加，胶料门尼黏度值先是下降，至最低点后又开始上升，一般由最低点上升至 5 个门尼黏度值所对应的时间称为门尼焦烧时间 t_5，由最低点上升至 35 个门尼黏度值所需硫化时间称为门尼硫化时间 t_{35}（对于小转子门尼焦烧时间 t_3 为由最低点上升至 3 个门尼值所对应的时间，门尼硫化时间 t_{18} 由最低点上升至 18 个门尼黏度值所需硫化时间）。$t_{35}-t_5=\Delta t_{30}$（小转子 $t_{18}-t_3=\Delta t_{15}$）称为硫化指数（也称门尼硫化速率），再按式(1-3) 近似计算正硫化时间。

$$正硫化时间=t_5+10(t_{35}-t_5)=t_5+10\Delta t_{30} \tag{1-3}$$

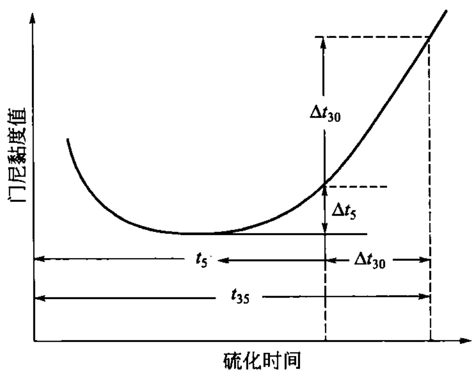


图 1-11 门尼硫化曲线

有了硫化仪后，现在一般已不采用这种计算方法测定正硫化时间，门尼黏度计主要用于测定橡胶（生胶、塑炼胶、混炼胶）的黏度。

② 硫化仪法 硫化仪是专用于测试橡胶硫化特性的试验仪器，其类型有多种，按作用原理可分为两大类。第一类在胶料硫化中施加一定振幅的力，测定相应变形量。第二类是目前通用的一类，这一类流变仪在胶料硫化中施加一定振幅变形，测定相应剪切应力，如振动圆盘式流变仪。我国上海化工机修四厂生产的

LH-1、LH-2 型，四川昆山生产的 GK 型、昆山华昆 GK-Ⅲ型、无锡蠡园生产的 ODR100E 型和孟山都公司生产的 R-100、R-100S 型都属这类，都是有转子的流变仪。

在 20 世纪 80 年代末、90 年代初，美国孟山都公司研制的无转子的可动夹模流变仪（简称 MDR-2000 型），具有热响应快、重现性和可靠性好的特点。全部过程由微机控制，具有更多功能，不但用于瞬时的生产控制，测定生产胶料质量，而且可测定胶料的各种物理性能，如模量、弹性模量、损耗模量、损耗角等，对鉴别胶料动态力学性能有特别重要的意义。MDR-2000 型硫化仪使橡胶工业生产加工更加科学化。目前无锡蠡园生产的 MDR100E、MDR2000E 型，广州育肯/台湾优肯生产的 UR2010、UR2040、高铁 GTM2000 型均为无转子全自动硫化仪。

由硫化仪测得胶料的硫化曲线如图 1-12 所示，从图中可以直接取得各种硫化参数。用硫化仪测得的转矩读数的变化规律与交联密度一致，因为硫化仪的转矩读数实际上是反映胶料的剪切模量，而剪切模量与交联密度成正比。

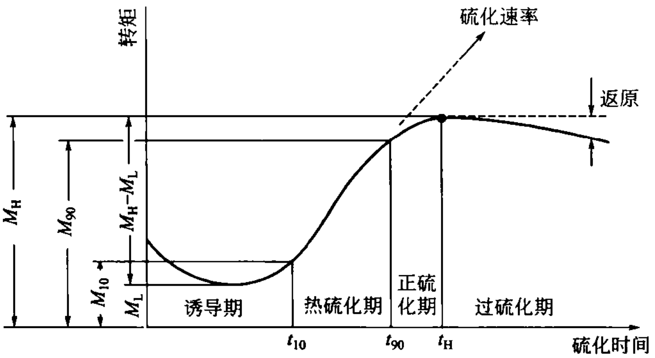


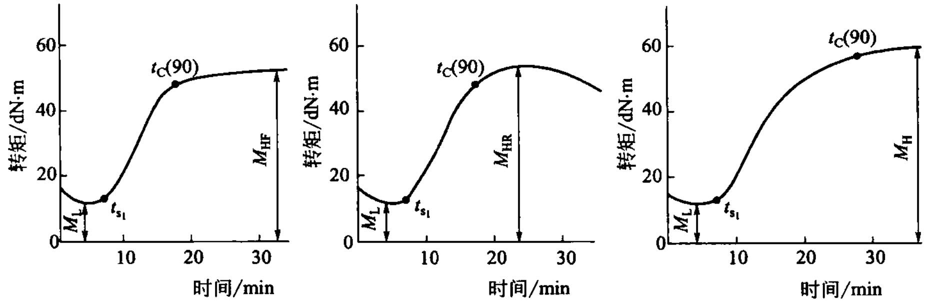
图 1-12 由硫化仪测得的硫化曲线

$M_{10}=M_L+10\%(M_H-M_L)$；$M_{90}=M_L+90\%(M_H-M_L)$

硫化仪记录仪绘出的曲线实质就是剪切模量 G（转矩）与硫化时间成正比的转矩变化曲线，如图 1-12 所示。利用硫化仪可直接确定硫化起始时间（焦烧时间、诱导期 t_{s_1} 或 t_{s_2}）、理论正硫化时间（t_H）、工艺正硫化时间（t_{90}）及硫化速率指数 $[100/(t_{90}-t_{s_1})]$。

目前许多单位测定焦烧时间采用 t_{10}，亦即以转矩达到 $M_L+10\%(M_H-M_L)$ 所对应的硫化时间表示，现颁布的国家标准（GB/T 9869—1997）中已经被取消，但在无转子硫化仪测定标准（GB/T 16584—1996）中仍被保留。

若试片厚度小于 6mm 时，工程正硫化时间可取 t_{90}，亦即转矩达到 $M_L+90\%(M_H-M_L)$ 所对应的硫化时间。这时工程正硫化时间与通称的工艺正硫化时间是一致的。硫化曲线的三种情形，具体的取值示意如图 1-13 所示。



(a) 平衡状态转矩　(b) 最大转矩(返原曲线)　(c) 未达到平衡状态时的最大转矩

图 1-13　各种类型的硫化曲线

M_L——最小转矩，N•m。

M_{HF}——平衡状态的转矩，N•m。

M_{HR}——返原曲线最高转矩，N•m。

M_H——增加型曲线到规定试验时间之后，仍然没有出现最高转矩的硫化曲线，所达到的最高转矩，N•m。

t_{s_1}——当硫化仪振幅为 1°时的起始硫化时间［初期硫化（焦烧）时间］，即从试验开始到曲线由最小转矩上升 0.1N•m 时所对应的时间，min。

$t_{C(y)}$——试样达到最大转矩的 $y\%$ 的硫化时间，$y=90$ 时为工艺正硫化时间 t_{90}，$y=100$ 时为理论正硫化时间 t_H，min；

实验证实硫化仪测试结果与胶料 300％定伸应力相吻合。由于硫化仪可测得一系列硫化特性。不必做许多硫化点的定伸应力试验，从而节省了人力和物力。

1.2　硫化机理

1.2.1　交联反应

如图 1-14 所示，交联反应是对大分子链实施化学结合进行二维化反应的总称。橡胶通过交联变成具有三维网状结构的弹性体，其性能按交联形态和网状链密度不同而差异很大。表 1-1 为交联结构的类型与特征。

表 1-1　交联结构的类型与特征

类型	交联点	交联点结构	实　例
共价键型网状结构	永久性定域化	点	交联橡胶、热固性树脂、末端交联型网状结构
可逆型网状结构	临时性定域化	点、分子链束形成微区	热塑性弹性体、明胶、胶原、血纤维蛋白、多糖
缠绕型网状结构	非定域化自由移动	拓扑性约束	生胶、聚合物合金、聚合物溶液

1.2.1.1　硫黄交联

橡胶与硫黄的反应可能有两种形式：即以自由基机理或离子型反应机理进行；或以混合机理同时或相继进行反应。

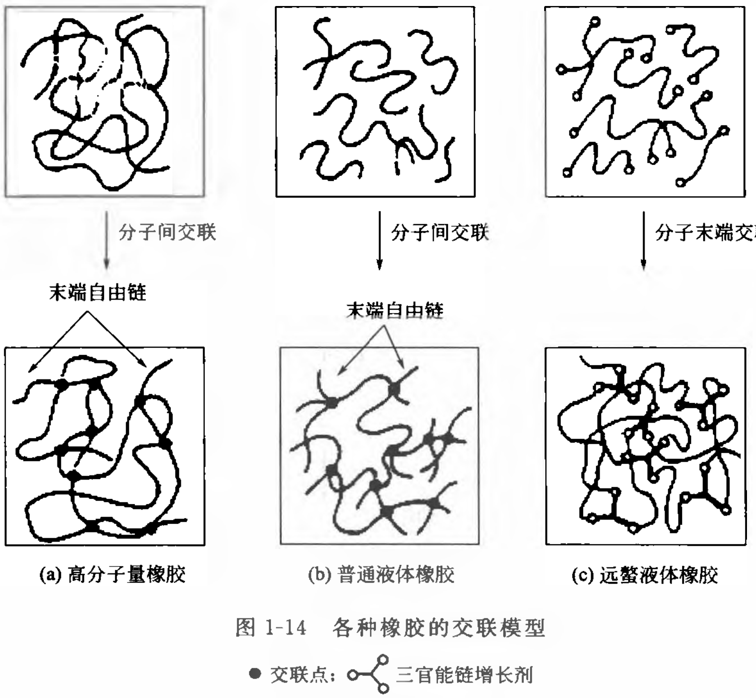


图 1-14　各种橡胶的交联模型

(1) 自由基反应机理　硫黄的自由基反应机理就是单体硫黄（S_8）均裂生成的自由基（$\cdot S_x \cdot$）与橡胶反应，在橡胶分子间形成交联。其反应机理如图1-15所示。

(2) 离子型反应机理　当硫黄的开裂受到离子介质诱导时，它生成离子型的多硫化合物$^{(+)}SS_6S^{(-)}$，而多硫化合物可能与体系中容易极化的分子（例如不饱和橡胶的双键等）发生反应，使大分子双键外的碳原子离子化，导致了离子型的反应过程或称极化反应机理，如图 1-16 所示。

(3) 硫化胶的结构　如图 1-17 所示，硫黄硫化生成的主要化学结构除了单硫键、双硫键和多硫键外，还有侧硫键和环状硫键，这些交联结构对橡胶的性能产生影响，另外的影响因素是网状链密度。橡胶的各项性能随网状链密度而异，如图 1-18 所示。因此，硫化条件应根据橡胶制品所要求的性能进行设计。

(4) 促进剂/硫黄硫化体系　只用单体硫黄交联橡胶需要几个小时，为此，还要使用硫化促进剂和助促进剂。促进剂/硫黄硫化体系是橡胶工业生产中应用

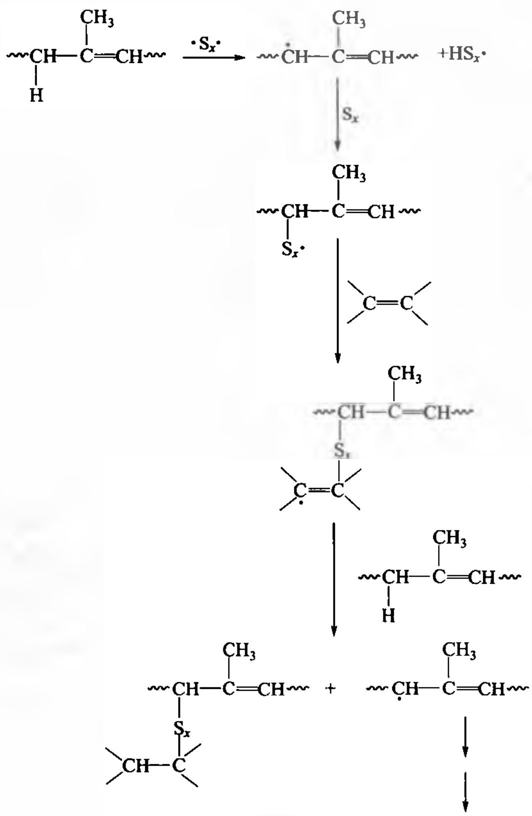


图 1-15　自由基反应机理

最广泛、历史最长的主要硫化体系。使用无机和有机促进剂来活化及促进橡胶的硫化反应是橡胶工业技术的巨大进步。

橡胶硫化使用有机促进剂已有 70 多年的历史。在 1921 年布鲁尼（G. Bruni）发现了噻唑类促进剂后，其在橡胶工业便被大量使用。自那时起，橡胶工业进入一个重要的发展阶段，橡胶配方日趋完善，橡胶硫化体系形成了一个由硫化剂、促进剂、活化剂构成的完整硫化体系。它不仅大大缩短了硫化时间，减少硫黄用量，降低了硫化温度，而且对橡胶工艺性能和物理机械性能也有较大的改善。

常用的促进剂有次磺酰胺类、噻唑类和秋兰姆类等。对于促进剂/硫黄体系，通常是促进剂先与硫黄反应生成 Ac-S_x-Ac，该生成物再与橡胶反应形成硫黄交联。在此，Ac 是源于促进剂的自由基。对于促进剂/硫黄硫化体系，按所用硫黄与促进剂的配比不同可分为普通硫化（CV）、半有效硫化（semi-EV）和有效硫化（EV）。这三种硫化体系的配方与硫化胶性能见表 1-2。不同硫键交联的形态不同，多硫键对热和化学介质的稳定性比单硫键的差。

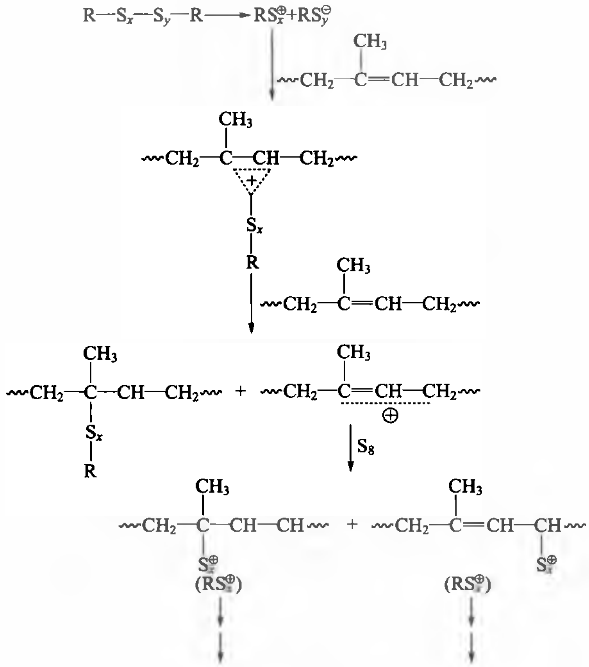


图 1-16 离子型反应机理

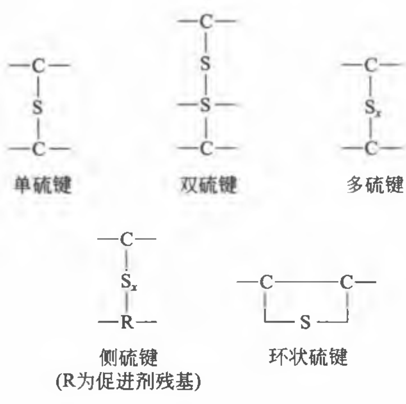


图 1-17 硫黄交联的一般化学结构

助促进剂可使用氧化锌和硬脂酸等脂肪酸。氧化锌/硬脂酸并用几乎可用于所有硫化体系。氧化锌的作用是使多硫化物裂解成一硫化物，而硬脂酸的作用则是使氧化锌活化。另外，在要求高温、高速硫化时，采用促进剂/硫黄体系可添加防焦剂等以防止早期硫化（焦烧）。防焦剂有邻苯二甲酸酐和 *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺（防焦剂 CTP）等，防焦剂 CTP 的防焦烧机理如图 1-19 所示。作

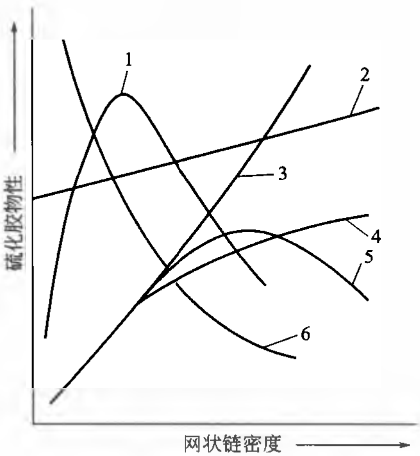


图 1-18　网状链密度对橡胶物理性能的影响

1—拉伸强度、疲劳寿命、耐屈挠性；2—动态弹性模量；3—静态弹性模量；4—硬度；5—拉伸强度；6—滞后、永久变形、生热

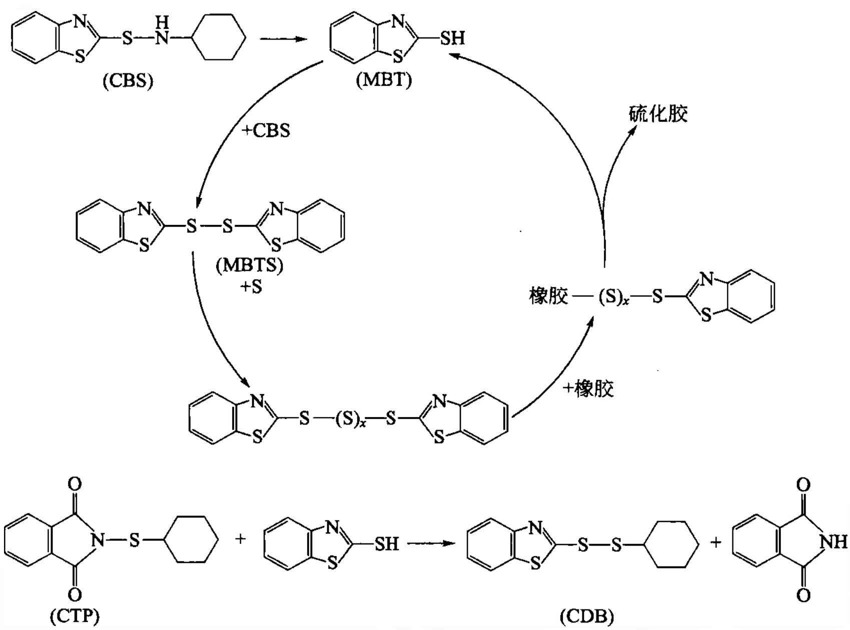


图 1-19　防焦剂 CTP 的防焦烧机理

为硫化剂除了单体硫黄外，还可使用二硫化四甲基秋兰姆等有机硫载体，由其放出活性硫进行交联。

表 1-2 CV、semi-EV 和 EV 体系的配方与硫化胶性能

项目	CV	semi-EV	EV
硫黄/每 100 份橡胶中所占份数	2.3～3.5	1.0～1.7	0.4～0.8
促进剂/每 100 份橡胶中所占份数	1.2～0.4	2.5～1.2	5.0～2.0
促进剂/硫黄	0.1～0.6	0.7～2.5	2.5～12
多硫和双硫交联/%	95	50	20
单硫交联/%	5	50	80
环状硫/%	高	中	低
低温性能	高	中	低
耐热性	低	中	高
硫化返原	低	中	高
压缩永久变形(70℃×22h)/%	30	20	10

实际上在制备硫化胶时还要加入各种助剂，因此硫化机理变得极为复杂。此外，硫化反应不仅受添加剂的影响，而且还受补强剂的影响。例如，白炭黑等表面活性大的补强剂有迟延硫化的倾向，为防止白炭黑表面吸附促进剂，可以添加二甘醇等。

1.2.1.2 过氧化物交联

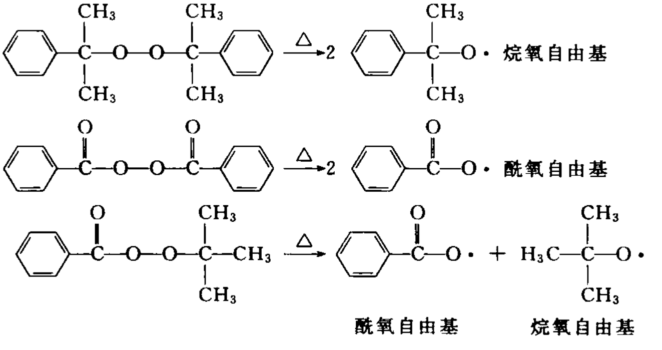
过氧化物不但能硫化饱和的碳链橡胶及杂链橡胶，而且也能硫化不饱和的碳链橡胶。硫化胶的碳碳键有很高的键能，非常稳定，具有优越的抗热氧老化性能，化学稳定性好，压缩永久变形小，在静态密封或高温的静态密封制品中有广泛的应用。

常用的过氧化物主要有烷基过氧化物、二酰基过氧化物和过氧酯三种。它们能硫化大部分橡胶。其中，二烷基过氧化物获得广泛应用。DCP（过氧化二异丙苯）和 DBP（二叔丁基过氧化物）在含炭黑补强的胶料中能获得优良的硫化胶。但因 DBP 的分子量小，易挥发，安全性低，因此 DCP 就成为硫化橡胶最常用的硫化剂。

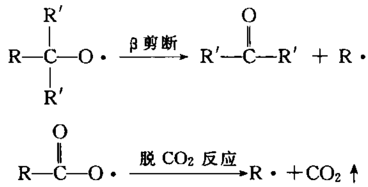
(1) 不饱和二烯烃类橡胶的硫化 过氧化物的硫化反应是过氧化物均裂产生自由基，可经热裂解或辐射而得。

$$ROOR \longrightarrow 2RO\cdot$$

烷基过氧化物产生两个烷氧自由基，二酰基过氧化物产生两个酰氧自由基，过氧酯则产生一个烷氧基自由基和一个酰氧基自由基。

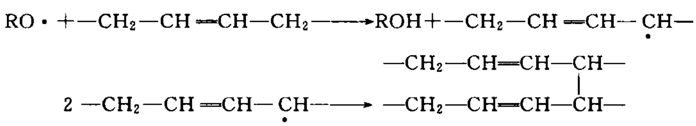


在热反应交联过程中，叔烷氧和叔酰氧自由基可能经受进一步裂解产生烷基自由基。

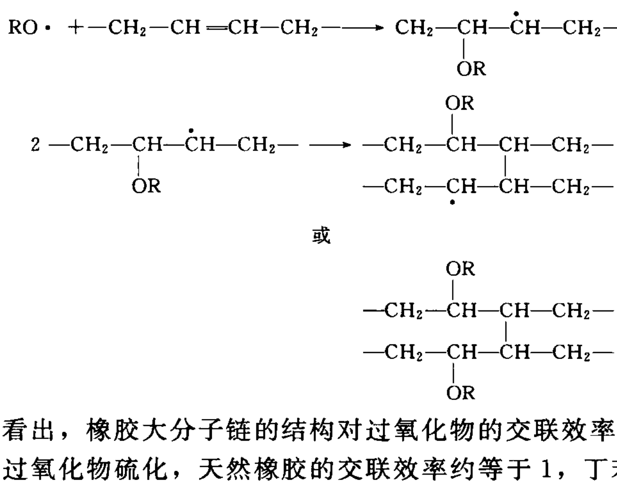


对于丁二烯类和异戊二烯类橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶等与过氧化物的反应有两个比较有利的反应活性中心，即α-亚甲基上的活泼氢和双键。过氧化物产生的自由基可夺取α-亚甲基上的活泼氢使其形成大分子自由基，并进一步形成交联键，或与双键加成产生大分子自由基，并发生交联反应。在天然橡胶中，交联反应以夺取α-亚甲基反应形成大分子自由基的方式进行，因为侧甲基的存在限制了自由基对双键的加成反应。但对二烯烃类橡胶，如丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶，交联反应可通过自由基加成反应或夺取α-亚甲基上的活泼氢进行。在加成反应中，不断形成交联键，但自由基并没有丧失，因此这些橡胶具有较高的交联效率，如下所示。

① 夺取α-氢的交联反应



② 加成反应

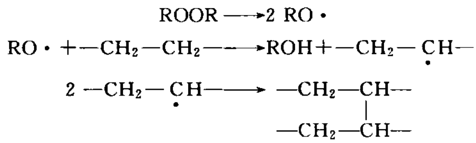


由上可以看出，橡胶大分子链的结构对过氧化物的交联效率有重大影响。实验证明，使用过氧化物硫化，天然橡胶的交联效率约等于1，丁苯橡胶为12，聚丁二烯橡胶为10.5，丁腈橡胶为1.0，三元乙丙橡胶为1.0，氯丁橡胶为0.5，丁基橡胶为0，可以看出侧基及主链结构对交联效率的影响。

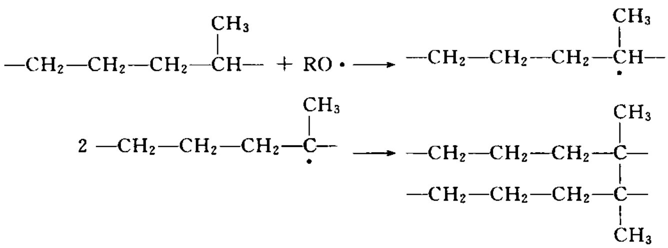
(2) 过氧化物硫化饱和橡胶 这种橡胶的交联效率因橡胶的支化而降低。例

如聚乙烯（PE），它的交联效率等于 1，但乙丙橡胶（EPM）为 0.4，其反应机理主要为夺取氢的加成交联反应。

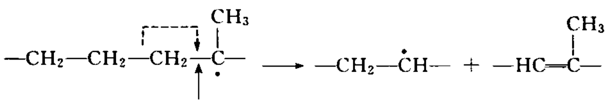
① 硫化 PE



② 硫化 EPM

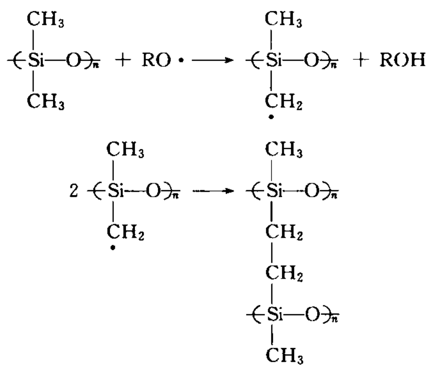


由于侧甲基的存在，EPM 存在着 β 断裂的可能性，即：



在上述情形下，必须加入助硫化剂，例如加入适量硫黄等，提高大分子自由基的稳定性，提高交联效率。

③ 硫化杂链橡胶　甲基硅橡胶的硫化与聚乙烯交联类似。



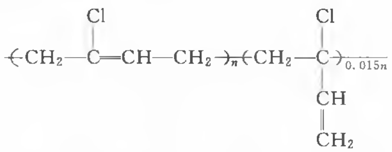
甲基硅橡胶的交联效率等于 1，但乙烯基甲基硅橡胶的交联效率等于 10，因此不饱和双键的引入可大大提高交联效率。

过氧化物除交联橡胶外，还可以交联塑料、聚氨酯等。

1.2.1.3　金属氧化物交联

氯丁橡胶、卤化丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醇、聚硫橡胶以及羧基聚合物，特别是氯丁橡胶和卤化丁基橡胶，常用金属氧化物硫化。

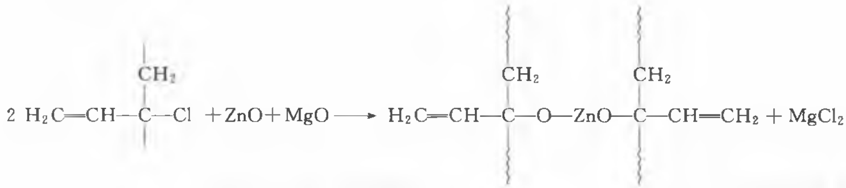
氯丁橡胶结构通式如下：



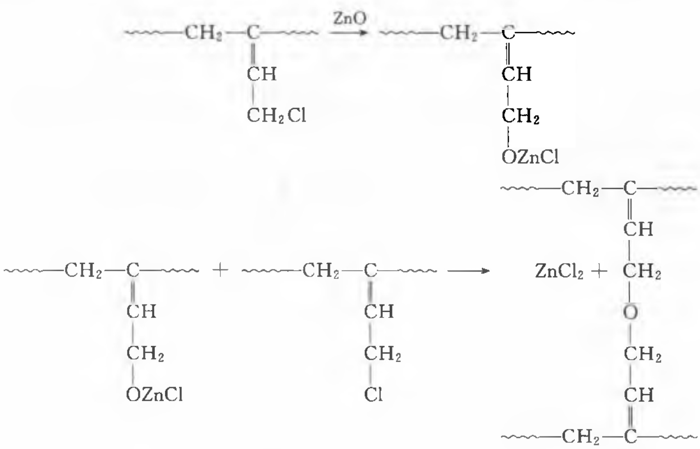
由于氯丁二烯单元中氯原子的极性，主链双键钝化，使 α-亚甲基上的氢变得不活泼，因此交联反应活性中心位于乙烯基团上，这是 1,2-聚合所产生的。在硫化过程中，1,2-结构可能发生重排。

氯丁橡胶的金属氧化物硫化有两种机理。

(1) 机理一



(2) 机理二

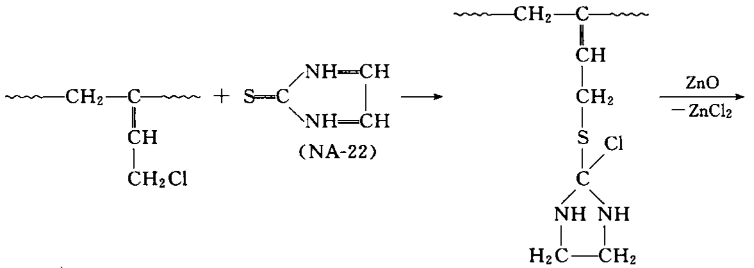


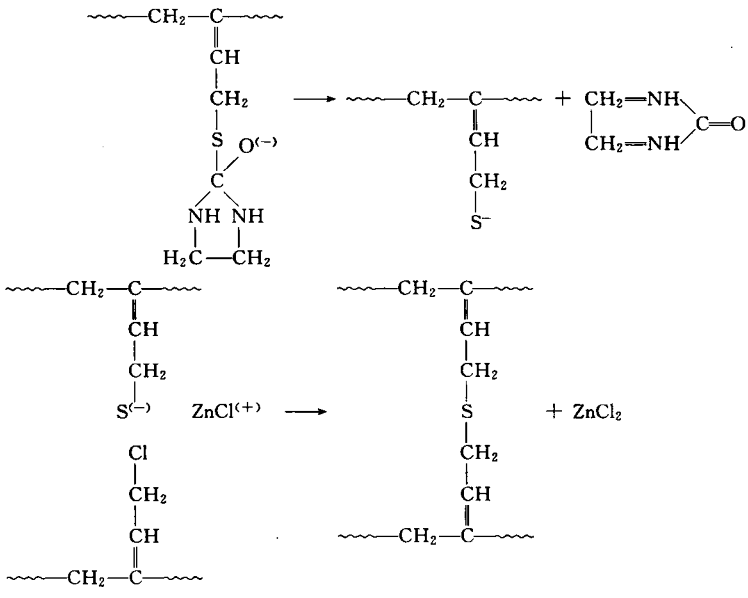
$$MgO+ZnCl_2 \longrightarrow MgCl_2+ZnO$$

应该指出的是，氧化锌和氧化镁都能单独硫化氯丁橡胶，两者并用最佳，最宜比率为 5∶4（ZnO∶MgO）。单独使用氧化锌，硫化速率快，易产生焦烧；单用氧化镁，则硫化速率慢。氧化锌的主要作用是硫化，并使胶料具有良好耐热性能，保证硫化的平坦性；氧化镁可提高胶料防焦性能，增加胶料贮存安全性和可塑性，在硫化过程中起硫化和促进作用。它能吸收硫化过程中放出的 HCl 和 Cl_2，保证胶料安全稳定性。若要制取耐热胶料，可提高氧化锌用量（增至 15～20 份）。若要制造耐水制品，可用 PbO 代替 MgO 和 ZnO，用量高至 20 份。单用 PbO，安全稳定性差，可使用 PbO/ZnO 体系代替。其他金属如钙、钛、铁的氧化物无硫化作用。

在氯丁橡胶中，一般不单独使用硫黄硫化体系的促进剂，因为各种促进剂对氯丁橡胶硫化影响不同，有些对氯丁橡胶的硫化起滞后作用，有的使硫化速率太快。最好的是 TMTD/S/D/ZnO/ MgO 并用的体系，能获得高的硫化状态，较高的强力、回弹性及伸长率。硫化胶具有良好的加工安全性和网络稳定性。

氯丁橡胶中广泛使用的促进剂是 1,2-亚乙基硫脲（NA-22）。它能提高 GN 型氯丁橡胶的生产安全性，并使物性及耐热性得到改善。Pariser 提出的硫化机理如下：

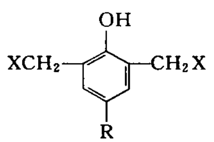


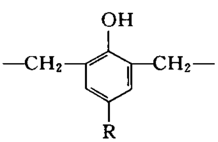


1.2.1.4 酚醛树脂、醌类衍生物和马来酰亚胺交联

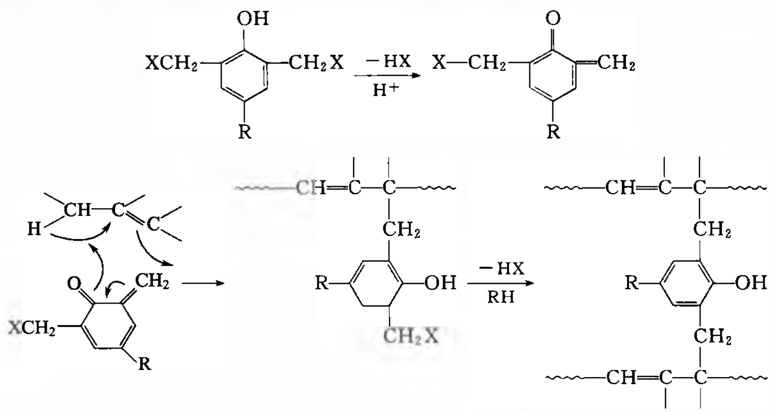
(1) 酚醛树脂交联 二烯类橡胶可用下列通式的化合物来硫化，以提高耐热性、屈挠性。以下酚醛树脂硫化特别适合于丁基橡胶。

下列左图的 X 代表 OH、卤素原子，或是下列右图结构的酚醛树脂：



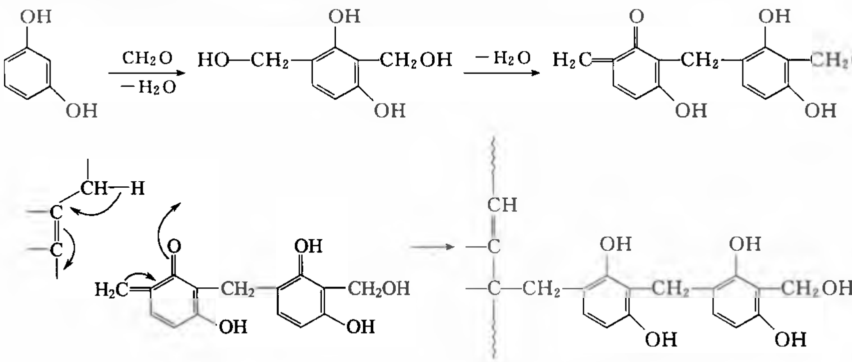


式中，R 是烷基，通常是树脂类物质，硫化机理采用以下反应式。



酚醛树脂硫化很慢，要求高的硫化温度，可用氧化锌使 X 或卤原子活化。烷基酚醛树脂硫化时，采用的活性剂是含结晶水的金属氯化物，如 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$、$FeCl_2 \cdot 6H_2O$、$ZnCl_2 \cdot 1.5H_2O$。它们能加速硫化反应，并改善胶料的性能。

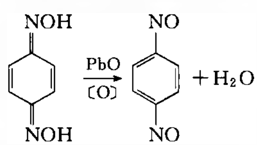
上述的硫化机理与间苯二酚/甲醛/胶乳的交联机理相似。采用这种方法浸胶的帘线，在硫化过程中，把橡胶与帘线键合一起，即：



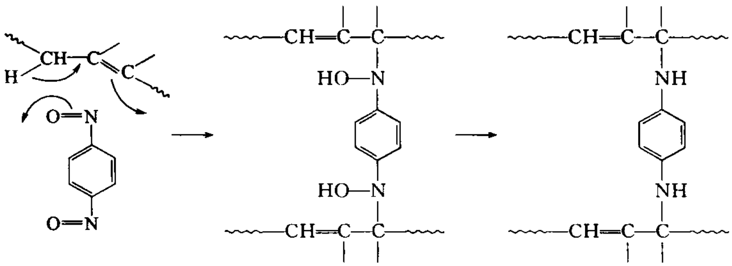
橡胶与树脂结合

(2) 醌类衍生物交联 苯醌以及它的许多衍生物都能使二烯类橡胶硫化，提高硫化胶的耐热性。但一般通用橡胶极少采用，因为它的成本昂贵，仅用于丁腈橡胶中。

对苯醌二肟是常用硫化剂，使用时需使用氧化剂，机理如下：

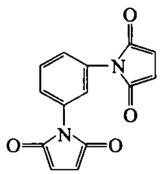


Sullivan 认为，亚硝基与橡胶双键发生如下作用：

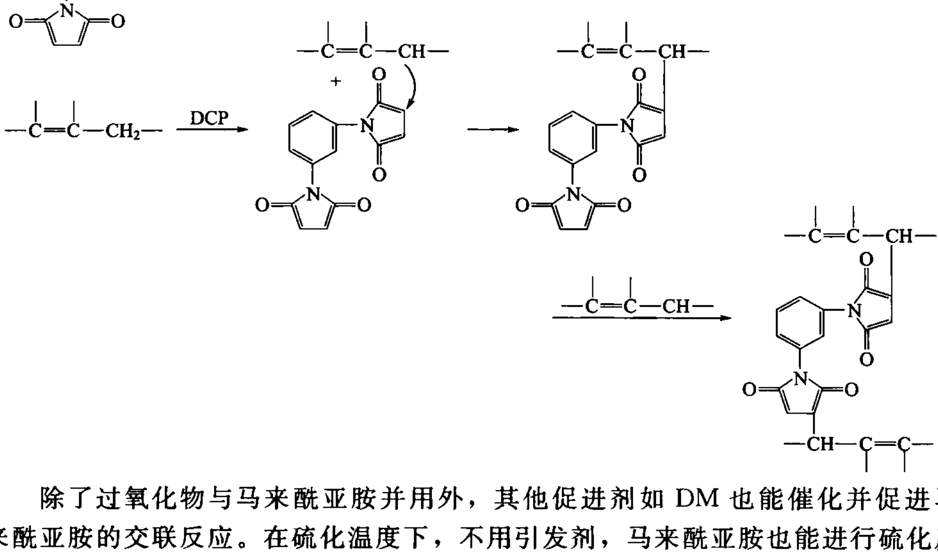


最新研究表明，橡胶最后是通过胺键连接在一起的。用对苯醌二肟作硫化剂需加入氧化剂氧化铅。加入氧化锌可改善胶料性能，促进剂 M 可提高交联效率，并改善胶料焦烧性能。

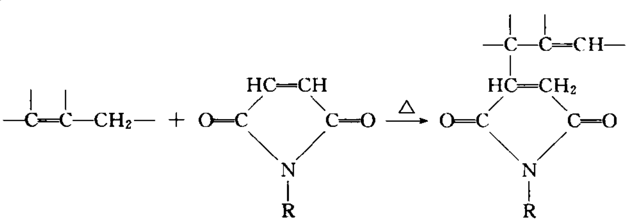
(3) 马来酰亚胺交联　用马来酰亚胺硫化不饱和二烯类橡胶是新近发展的一种方法。最有效的是一个分子中含有一个以上官能团的马来酰亚胺，如间亚苯基双马来酰亚胺。一般采用 DCP 进行自由基的引发反应。Kovacic 等人认为反应机理如下。



间-亚苯基双马来酰亚胺



除了过氧化物与马来酰亚胺并用外，其他促进剂如 DM 也能催化并促进马来酰亚胺的交联反应。在硫化温度下，不用引发剂，马来酰亚胺也能进行硫化反应，机理如下。



(4) 硫化体系化学的相似性 促进的硫黄硫化与酚树脂、醌类衍生物、马来酰亚胺的硫化都是通过相似的化学反应机理进行的。各种硫化物质硫化橡胶时对橡胶分子攻击的化学相似性如图 1-20 所示。

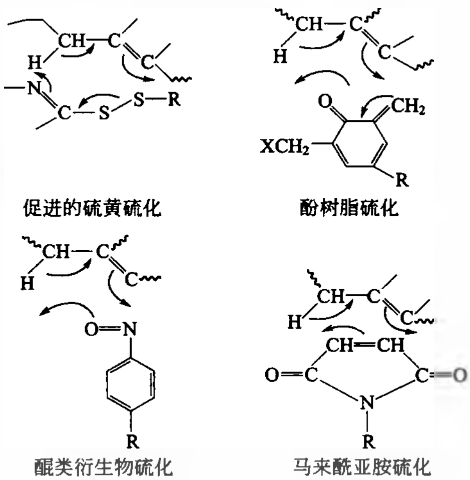


图 1-20 各种硫化物质硫化橡胶时对橡胶分子攻击的化学相似性

以上各类硫化剂的化学结构的基本条件可归结为橡胶分子必须含有烯丙基氢原子，即如果不饱和双键上没有 α-活泼氢，上述的反应都不能进行。

1.2.1.5 通过链增长反应的交联

通过链增长反应的交联是橡胶硫化技术的新发展，在注射反应成型硫化技术和原位反应挤出成型加工中有重要意义，其大致反应机理简单介绍如下。

链增长反应是链端带有官能基的低聚物，在一定条件下官能基之间互相反应，使低聚物分子链连接起来进而扩大分子量的反应。

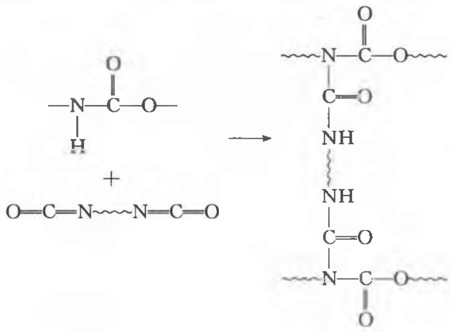
$$X\sim\sim X + Y\sim\sim Y \longrightarrow X\sim\sim X—Y\sim\sim Y—X\sim\sim X—Y\sim\sim Y$$

这里，X 和 Y 是不同的官能团，它们之间可以发生加成反应，也可以发生缩聚反应。例如：

X	Y	高分子类型
—COOH	—OH	聚酯
—COOH	—NH_2	聚酰胺
—N═C═O	—OH	聚氨酯
—N═C═O	—NH_2	聚脲
—Si—OR（Si 上另有两个键）	—Si—OH（Si 上另有两个键）	硅橡胶

如果二官能团的分子被三官能团的代替，则反应除了链增长外又进行交联反

应。这时 X 官能团数目应与 Y 官能团的数目大致相等，否则就会形成不完全的网络结构。聚氨酯橡胶就是一个链增长交联的例子。



1.2.1.6　辐射交联

二烯类橡胶可以采用高能辐射硫化，但用高能射线照射高分子物质，交联反应与裂解倾向并存，哪种反应占主流取决于高分子物质的结构。若用一般式 $\left(\mathrm{CH_2}-\underset{\mathrm{Y}}{\overset{\mathrm{X}}{\mathrm{C}}}\right)_n$ 来代表二烯类橡胶，如 X、Y 都为氢原子，则易产生交联；若其中的一个氢被取代，则聚合物交联和裂解并存，但交联仍占主要地位；若 X、Y 都被侧基或其他基团取代，则以断裂为主。

辐射交联的硫化程度与辐射剂量成正比，但防老剂以及其他自由基接受体的存在，将会影响交联效率。辐射硫化是自由基反应，反应过程大约如下。

$$\mathrm{RH} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{R}\cdot + \mathrm{H}\cdot$$

$$\mathrm{H}\cdot + \mathrm{RH} \longrightarrow \mathrm{R}\cdot + \mathrm{H_2}\uparrow$$

$$2\mathrm{R}\cdot \longrightarrow \mathrm{R-R}$$

辐射硫化有许多优点：无污染、无副反应，能获得高质量卫生健康制品，配方简单，辐射穿透力强，可硫化厚制品；硫化胶耐热氧老化性能好，但它的物理机械性能差，设备昂贵，因此未能广泛应用。

1.2.2　热塑性弹性体

1.2.2.1　三嵌段和多嵌段热塑性弹性体

热塑性弹性体（TPE）是一种在高温下塑化，可以像热塑性塑料一样成型，而在常温下表现出橡胶弹性体性质的高分子材料。TPE 的特征如下：

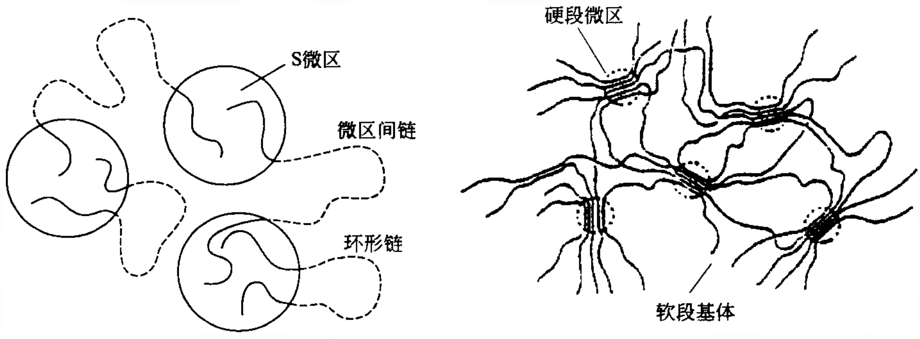
① 可用热塑性塑料成型机械，特别是注射成型机进行加工，无需交联工序；

② 硬段自身有补强作用，无需配入补强剂；

③ 在弹性模量和硬度等物理性能方面，可补充塑料和硫化橡胶的中间领域；

④ 因无共价键交联结构，所以成品和边角料等可以再利用，像许多热塑性塑料那样回收。

TPE 的性能取决于由其微观相分离形成的高分子结构。即 TPE 由在高温下流动而常温下以交联点起作用的约束成分（硬段）和作为网状链发挥熵弹性的橡胶成分（软段）构成。硬段通常在软段基体中凝聚形成硬段微区。该微区尺寸小于可见光波长（370～780nm），所形成的高次结构称为微观相分离结构。为赋予橡胶弹性，TPE 在形态学上多为海相岛相结构。如图 1-21 所示为 ABA 型三嵌段聚合物的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBS）和多嵌段共聚物的链段化聚氨酯（SPU）的微观相分离结构。



(a) ABA型嵌段共聚物：以SBS为示例，其实线为PS，虚线为PB

(b) 多嵌段共聚物：以SPU为示例，虚线圆圈表示硬段

图 1-21　三嵌段型共聚物和多嵌型共聚物的微观相分离结构

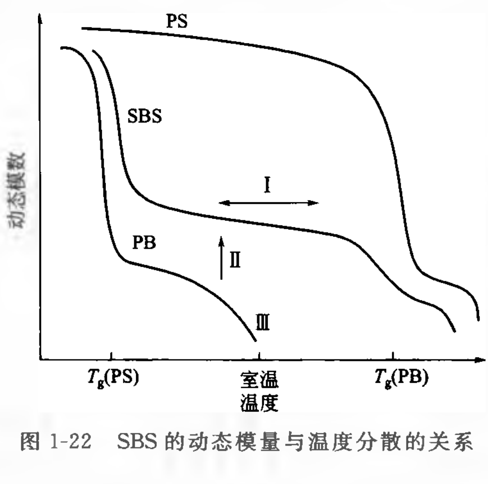


图 1-22　SBS 的动态模量与温度分散的关系

如图 1-22 所示为 SBS 的动态模量与温度分散的关系。由于微观相分离的原因，在聚苯乙烯（PS）成分和聚丁二烯（PB）成分的 T_g 中，弹性模量-温度曲线在两个阶段中转移，两个 T_g 之间存在橡胶状平坦区间。在温度域中，PB 的两端因被固定在 PS 微区中而不产生流动（图 1-21 中Ⅲ）。SBS 平坦区间的动态模量比 PB 的动态模量大的原因是由于 PS 微区的存在导致 TPE 自身产生补强效

果（图 1-21 中Ⅱ）。在比温度区间（Ⅰ）高的高温侧，PS 嵌段微区也开始流动，PB 链两端失去冻结固定作用而熔融，变成可再成型状态，使回收利用成为可能。结晶型聚合物在硬段场合下微结晶发挥硬段微区的作用，在离子键聚合物等离子性 TPE 中，离子凝聚部分发挥硬段微区的作用。

具有热塑性特征的 TPE 虽然存在，但耐热性 TPE 的市场需求量很大。通过阴离子聚合可制得硬段比 PS 更刚直的高熔点链段，或如图 1-23 所示，通过加氢反应对软段和硬链段进行改性，可制备耐热性和耐候性更高的 TPE。

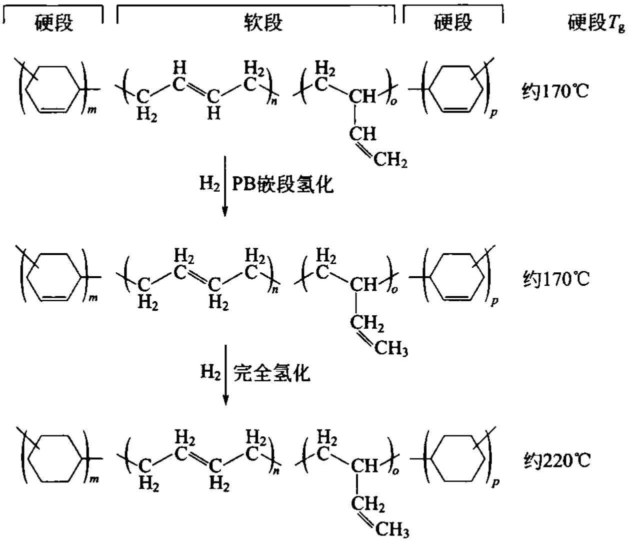


图 1-23　聚环己二烯-聚丁二烯-聚环己二烯三嵌段聚合物的氧化反应

另外，SPU 是二元醇与二异氰酸酯通过加成反应合成的聚合物的总称，由二胺合成的聚氨酯脲也是其重要的一族。其成分由多元醇、二异氰酸酯和链增长剂（二元醇或二胺）组成。聚环己二烯-聚丁二烯-聚环己二烯三嵌段聚合物的氧化反应如图 1-24 所示。

SPU 是多嵌段共聚物，其性能按初始原料的不同、用量的变化和合成方法而各异。如图 1-25 所示，合成方法不同以及仅仅变动预聚体与二异氰酸酯的比例，拉伸强度和固有黏度也均发生变化。

此外，聚醚类 SPU 不添加扩链剂等多种配合剂也表现出橡胶弹性，所以能避免来自配合剂毒性等产生的许多问题，由于其具有优良的耐疲劳性和血液相容性，因此可用作医用弹性体的材料。

近年来，随着高分子化学的发展，人们可以控制聚合物的序列，链段的选择也趋于多样化，用基团转移聚合法合成了丙烯酸系嵌段聚合物，用阳离子聚合法合成了聚异丁烯系 TPE，另外利用芳环烯金属衍生物等催化剂产生的烯烃类单体的聚合和活性易位（置换）聚合，以及通过变换聚合方法进行异种链段嵌段化

和接枝化等合成新的 TPE。

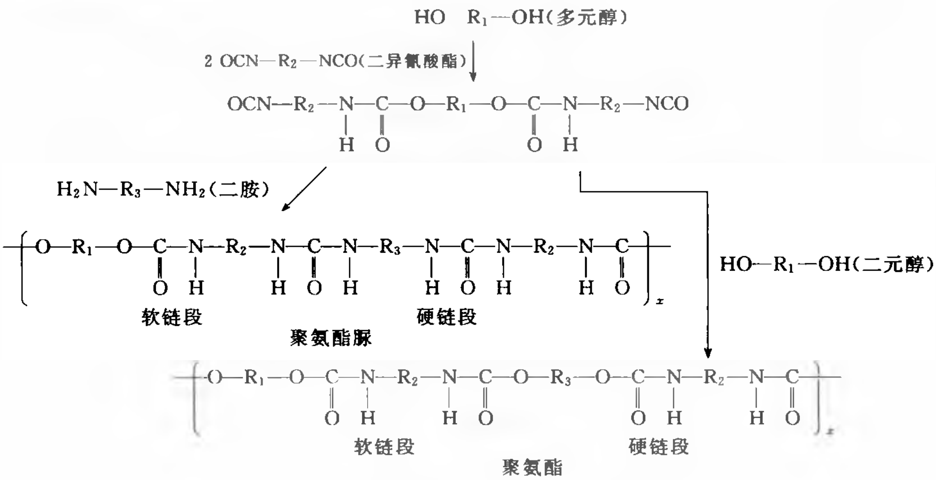
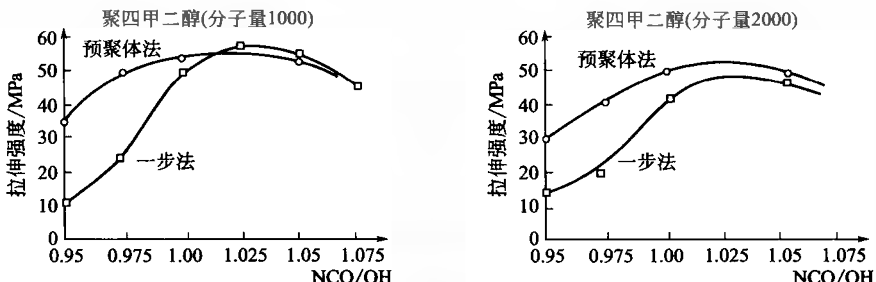


图 1-24 用预聚体法合成 SPU 的反应



固有黏度(dL/g)	0.95	0.975	1.00	1.025	1.05	1.075
一步法	0.43	0.63	0.83	0.97	1.08	1.06
预聚体法	0.35	0.53	0.82	—	0.88	—

固有黏度(dL/g)	0.95	0.975	1.00	1.025	1.05	1.075
一步法	0.57	0.61	0.83	—	1.05	1.075
预聚体法	0.66	0.96	0.62	—	0.75	—

图 1-25 合成方法和原料比对 SPU 性能的影响

1.2.2.2 动态硫化热塑性弹性体

在 TPE 的发展中，值得一提的是动态交联 TPE 的发现。动态交联是指将橡胶混入熔融状态的热塑性塑料中，添加交联剂后于混炼条件下橡胶成分进行交联反应的技术。交联橡胶粒子为分散相，树脂成分为连续相，表现出橡胶弹性的特征。由特种橡胶与工程塑料组合也可制备新的 TPE，现在正在积极研究开发。动态交联作为反应成型的成功之例，今后仍然是引人注目的技术。

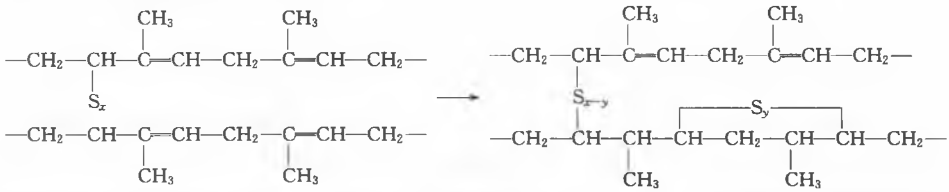
1.2.3 几种橡胶硫化机理

1.2.3.1 PP/EPDM 动态硫化机理

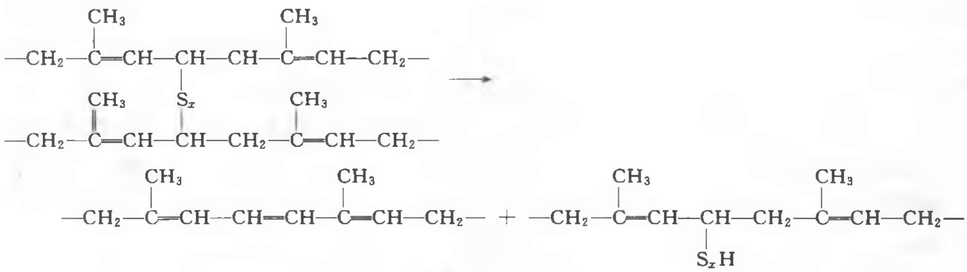
动态硫化是指将橡胶与不能硫化的热塑性聚合物如聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰

胺等树脂在高温、高剪切的混合器中熔融共混，在交联剂的作用下将橡胶硫化，得到尺寸大约在微米级别的微粒硫化橡胶相，并均匀地分散于树脂中，非常稳定，在加工过程中不会发生物性变化。

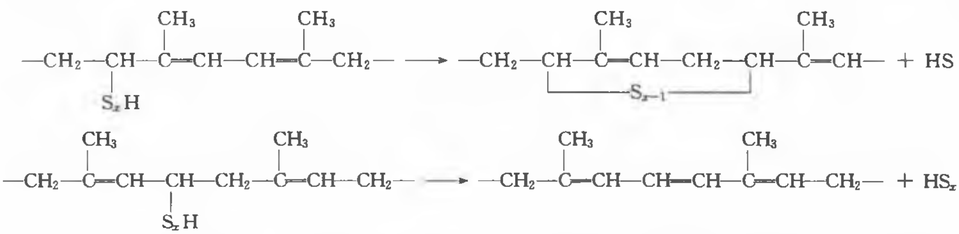
由于动态硫化的主要特征是硫化在高温、高剪切作用下完成，所以已经形成的交联键还可能在高温、高剪切作用下发生变化，最常见的是多硫键变短、交联键破坏以及主链改性等反应。交联键变短即是多硫键中硫原子被脱出使交联键中的硫原子数减少，交联键因此变短，所脱出的硫原子可用于生成环化结构，也可与促进剂反应生成中间产物。



同时，多硫键在高温、高剪切的作用下，容易断裂生成橡胶分子链的多硫化氢侧基。



生成的多硫化氢侧基，可以在橡胶分子内进行环化反应，生成环化结构；也可以脱离橡胶分子生成多硫化氢，同时与另一橡胶分子链形成共轭二烯结构，使主链改性。



因为多硫键的减少，交联键的热稳定性增加，抗压缩永久形变的能力增加，但这也会对橡胶粒子的弹性等性能有所影响。

1.2.3.2　氟橡胶硫化机理

氟橡胶的种类繁多，其化学交联也各不相同，但其交联机理却可以归结为以下两种：离子型和自由基型。离子型包括胺类硫化和双酚类硫化，而自由基型包

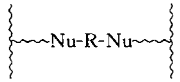
括有机过氧化物硫化和辐射交联硫化。工业上常用的硫化配合有二胺及其衍生物硫化体系、二元酚和促进剂并用硫化体系、有机过氧化物与三烯丙基异氰酸酯（TAIC）硫化体系三种。

(1) 离子型 根据现在普遍被人们接受的机理，氟橡胶的离了交联主要包括两个步骤。

在碱的作用下脱去 HF，并在主链上形成双键。

$$\mathrm{>HC{-}CF<} \xrightarrow[\text{HF}]{} \mathrm{>C{=}C<}$$

双亲核试剂 Nu-R-Nu 通过亲核加成反应加成到双键上形成交联。



① 胺类硫化体系 胺类硫化是在 20 世纪 50 年代后期发展起来的一种硫化方法，在双酚硫化出现之前，一直是氟橡胶硫化的主要方法。

脂肪胺类和聚胺类最早用于 FKM 的硫化，但由于它们的活性非常高，硫化过程中非常容易焦烧。针对这一缺点，人们开发了活性稍低的氨基甲酸盐的胺类衍生物和其他 Schiff 碱。例如己二胺氨基甲酸盐（1 号硫化剂）、乙二胺氨基甲酸盐（2 号硫化剂）、*N*,*N*′-双亚肉桂基-1,6-己二胺（3 号硫化剂）、亚甲基（对氨基环己基甲烷）氨基甲酸盐（4 号硫化剂）等。其硫化的胶料加工性能、耐热老化及压缩永久变形比其他硫化体系差，但它却在某些性能上表现出其特性，例如对金属具有较好的黏合性能。在胺类硫化剂中，3 号硫化剂易于分散，对胶料有增塑作用，工艺性能较好，硫化胶的耐热性、压缩永久变形尚可，所以应用比较普遍。己二胺盐与氟橡胶的交联机理如图 1-26 所示。

从图 1-26 可以看出，胺类硫化可以归纳为以下三种。

a. 己二胺盐本身具有足够的碱性（酸度系数 $\mathrm{p}K_a \geqslant 10$），在缺少其他碱性物质的情况下都能起到自催化作用，所以在自催化作用下，从 VDF- HFP 链段中脱去 HF，并在主链上形成双键。

b. 二元胺通过迈克尔加成反应加到—CH ═CF—双键上形成了交联。

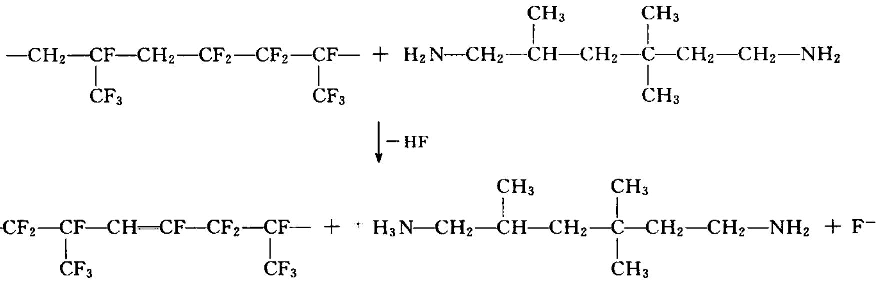
c. 在两段硫化过程中，从交联点上继续脱去 HF 形成 $\mathrm{{-}N{=}C<}$ 双键。

如果在氧气氛围中长时间加热，容易脱硫，即发生以下热分解反应。

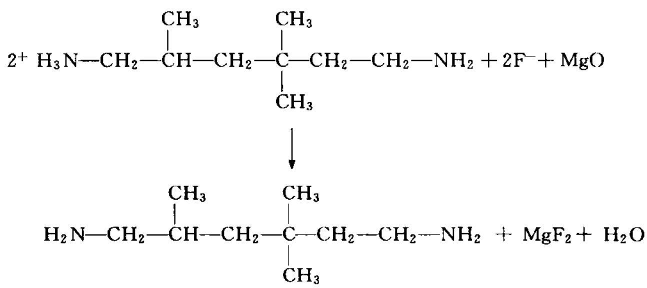
$$\begin{matrix} | & & | \\ \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} \\ | & & | \\ \mathrm{C} & \mathrm{{=}NRN{=}} & \mathrm{C} \\ | & & | \\ \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} \\ | & & | \end{matrix} \;\xrightleftharpoons{\triangle}\; 2\begin{matrix} | \\ \mathrm{CH_2} \\ | \\ \mathrm{C{=}O} \\ | \\ \mathrm{CH_2} \\ | \end{matrix} + \mathrm{H_2NRNH_2}$$

② 双酚类硫化体系 双酚类硫化体系是在 20 世纪 60 年代末期发展起来的，并在 70 年代初期开始替代二胺类硫化系统。双酚类硫化体系是以 5 号硫化剂（对苯二酚）或双酚 AF［2,2-双(4-烃基苯基)六氟丙烷］为硫化剂，并配以季铵

第 1 步：



第 2 步：



第 3、4 步：

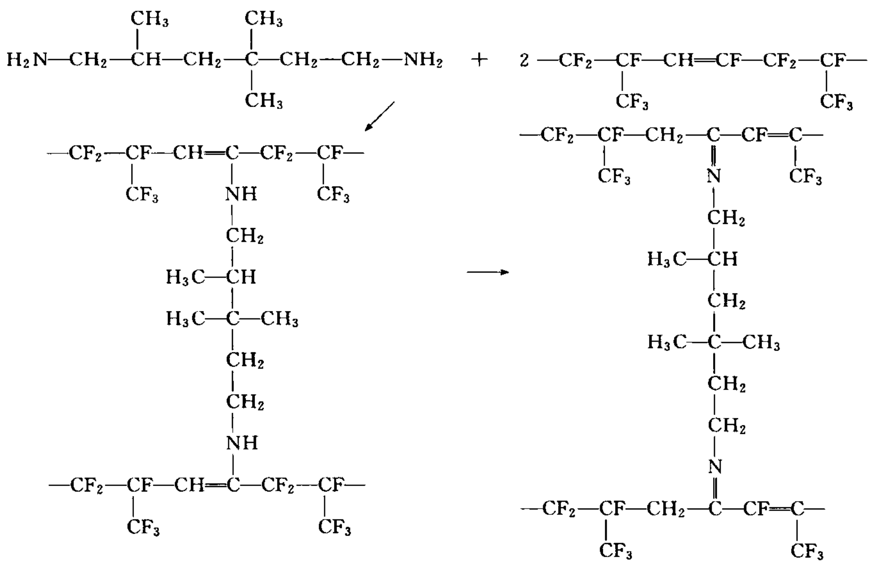


图 1-26 氟橡胶的胺类硫化机理

盐或季鏻盐为促进剂，典型的配合体系是双酚 AF 和 BPP（苄基三苯基氯化磷），其硫化胶工艺性最好（流动性好），硫化产品也无抽边（缩边），它的压缩永久变形很小，综合性能优于胺类硫化体系。所以双酚类是目前硫化氟碳类弹性体最为普遍的一种硫化体系。

Schmiegel 发现，在没有任何促进剂（指结合有碱金属化合物的季铵盐或季鏻盐等）存在的情况下，双酚试剂不能与氟橡胶发生交联反应。这是因为交联剂（双酚阴离子）在没有任何催化剂的作用下，无法从双酚亲水相往生胶憎水相迁移，所以有人也将用于双酚硫化的季铵盐或季鏻盐等促进剂称为相转移催化剂。

由于偏氟乙烯类氟橡胶在胺类及双酚类硫化过程中产生的 HF 等酸性气体会腐蚀设备及对人体产生很大危害，所以很有必要使用金属氧化物或氢氧化物作为吸酸剂。Logothetis 等人的研究发现，双酚与金属氧化物反应形成酚离子，然后与四烷基膦离子或胺离子分别形成中间体 $R_4P^{+-}OArOH$ 或 $R_4N^{+-}OArOH$。反应过程是：

$$R_4P^+X^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow R_4P^{+-}OH + CaXOH$$

$$R_4P^{+-}OH + HO—Ar—OH \longrightarrow R_4P^{+-}OAr—OH + H_2O$$

这些中间体是强碱性物质，与聚合物有一定的相容性，从聚合物主链上吸收一个 HF 后形成一个双键，双键经过重排，然后第二个 HF 又从主链上脱去而形成二烯。这样的反应只有当主链上的 CH_2 基团连接一个吸电子云的 CF_2 或 $CF(CF_3)$ 侧基，赋予其足够的酸性时，才可能被碱吸引。反应中生成的阴离子将继续消去一个氟离子而形成双键，并最终生成一个二烯。其中形成不饱和主链的速率决定了交联反应的速率。其硫化机理如图 1-27 所示。

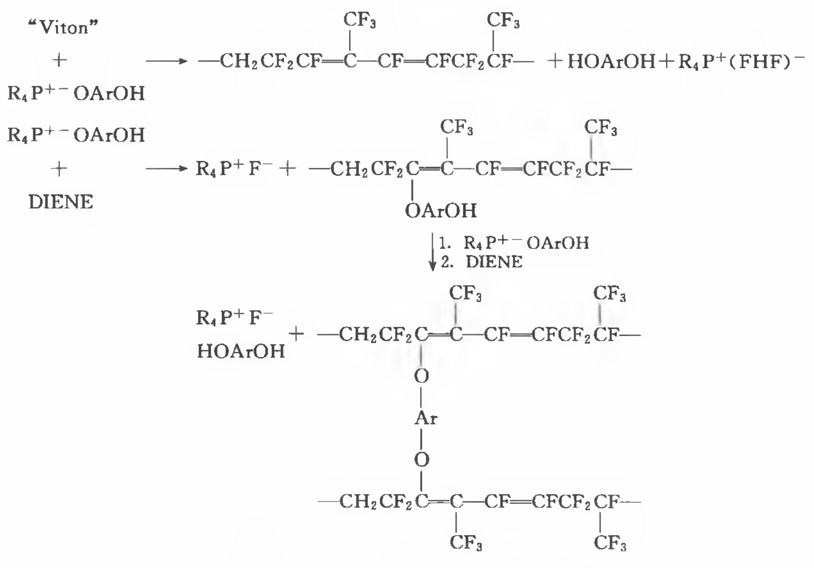


图 1-27　氟橡胶的双酚类硫化机理

双酚硫化的主要缺点是硫化胶上存在一些不饱和的双键，这会使氟橡胶在以后的使用中加速性能降低。采用过氧化物硫化体系是避免交联后生成双键的主要方法之一。

(2) 自由基型

① 有机过氧化物硫化体系　过氧化物交联是一种自由基交联方式，它包括以下两个过程：a. 通过加热使过氧化物分解而产生自由基，然后吸收聚合物链中叔碳原子上的 H 或交联点单体（CSM）上的活性点（例如 Br、I 等卤素离子），形成聚合物自由基；b. 聚合物自由基直接或者通过自由基捕捉剂的媒介作用来形成交联键。由于链节间活动性很小，为此大部分聚合物基团不能直接形成交联键，而是失去活性，如氧、杂质的相互作用或由于主链破坏的不均性等。为了消除以上不良过程和提高交联的有效性，所以添加了在聚合物中活动性较强和能很快地在它的双键上接上基团中心的自由基接受体。其硫化机理如图 1-28 所示。

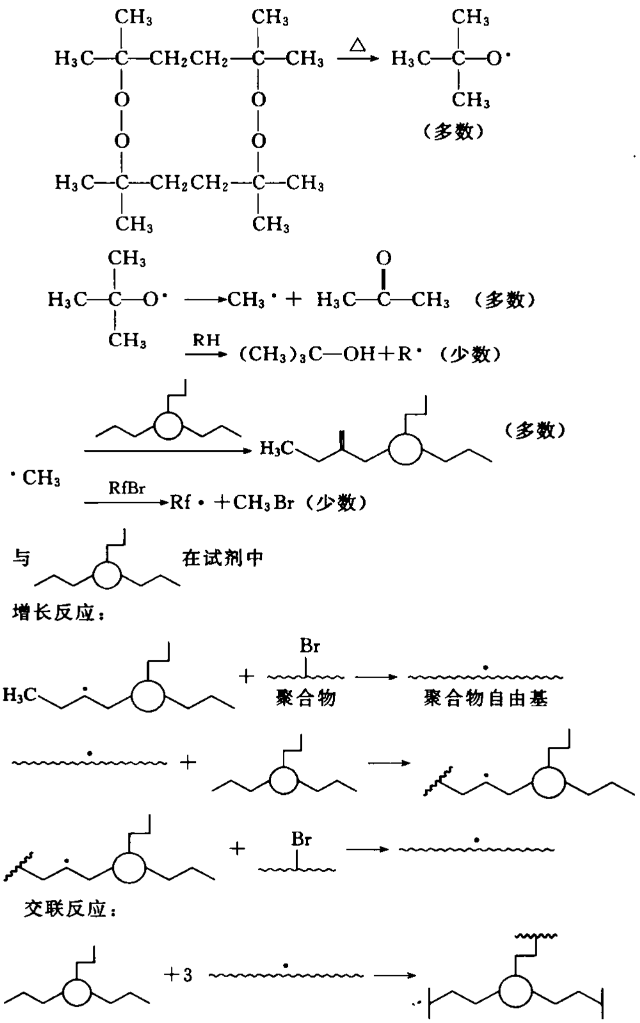


图 1-28　氟橡胶的过氧化物类硫化机理

可以说，从聚合物分子的碳原子上所脱出的原子的键断裂能量是自由基硫化的决定性因素。当键断裂能量不超过350kJ/mol时，这个过程进行得最有效。又因C—F键的断裂能量要超过500kJ/mol，而在氟碳基团周围的C—H键的断裂能量为420～440kJ/mol，因此通常使用的26型及246型氟橡胶按离子机理（亲核取代）能很好地进行硫化，而按自由基机理的硫化效果较差。但是，含有氯、溴或碘等卤素原子的氟橡胶按自由基机理硫化时效果较好，因为这些原子与碳原子的断裂能量为250～300kJ/mol，且碘位于分子链末端，氯、溴位于分子链上。所以，通常在可以用过氧化物硫化的生胶中都共聚一些含有可被自由基攻击的活性交联点的所谓第三单体（当然，有时不止三种单体共聚）。

② 辐射交联硫化体系　氟橡胶的辐射交联机理与其他弹性体基本类似，就像是一个接枝过程，所以很多人都将辐射交联以接枝的形式来描述。同时它也是一个典型的自由基交联，与过氧化物交联类似。很多种不同的高能辐射都可以用来交联氟橡胶，这些辐射包括电磁辐射（如X射线、γ射线）和带电粒子（如β粒子和电子）。由于辐射的激发，在单体分子或分子链中形成自由基，然后通过以下三种形式形成辐射交联。

a. 一步辐射交联　聚合物和单体同时经辐射脱H或Cl等卤素原子而产生自由基，并进一步形成交联。

b. 真空中预辐射交联　首先聚合物在真空中经辐射脱H或Cl等卤素原子而产生链自由基，这些链自由基由于移动能力有限而受困于聚合物基体中，只有当单体接枝到该链自由基时才能形成交联。

c. 空气中预辐射交联（氢过氧化物法）　首先聚合物经辐射脱H或Cl等卤素原子而产生链自由基，在氧气的作用下，链自由基形成了过氧化物或氢过氧化物。然后将氢过氧化物经热降解重新产生自由基，再与单体形成交联。

辐射交联的交联键以C—C键为主，因此可以获得良好的耐热、化学惰性及耐氧化性能。但辐射交联有一个致命的弱点，就是在产生交联的同时容易伴生有辐射降解，例如Neasef等人提出的氟橡胶辐射交联过程所产生的辐射降解过程如图1-29所示。

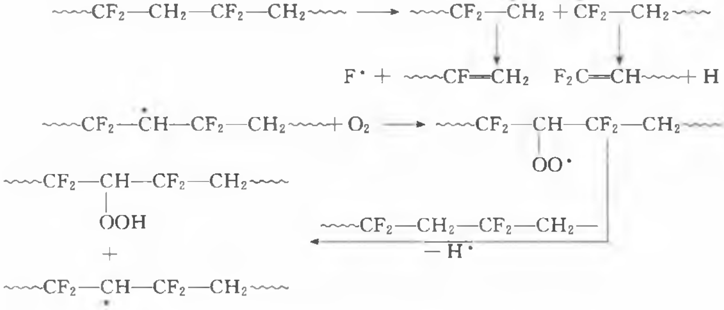


图1-29　氟橡胶辐射交联过程所产生的辐射降解过程

由于在半导体工业中，任何不纯净的成分都会造成至关重要的影响，而辐射交联的最大优点是胶料不含任何填料和其他化学组分，且硫化后制品保持透明和无色的特点，所以辐射交联被广泛地应用到半导体工业中。

③ 其他硫化体系

a. 硫醇-烯烃体系　使用一种新的三氟乙烯基 ω-巯基乙酸酯（FSAc）单体与偏氟乙烯共聚，然后将共聚物水解，侧链形成巯基。并使用非共轭的二烯烃交联，反应式如图 1-30 所示。

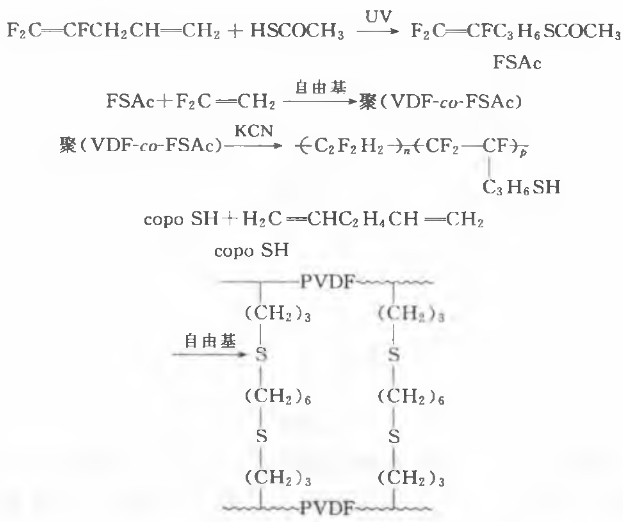


图 1-30　偏氟乙烯类共聚物的硫醇-烯烃硫化机理

b. 含氰基的氟橡胶的催化热交联反应　含氰基的氟橡胶在高温下通过四苯基锡或氧化银的催化反应，可以形成三嗪交联结构，如图 1-31 所示。这种硫化体系主要用于全氟醚类氟橡胶，通过—CN 的末端的接枝反应，氟橡胶被交联成具有突出耐热和耐氧化性能的三嗪结构。

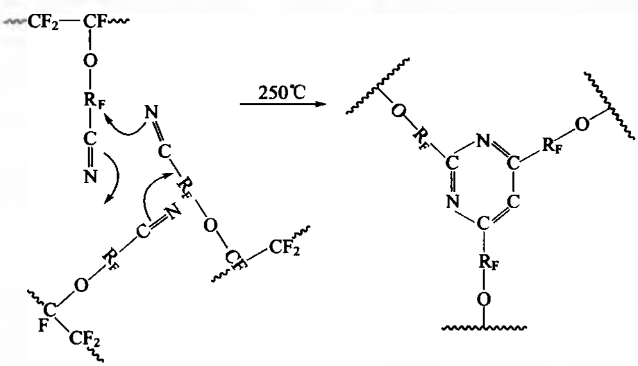
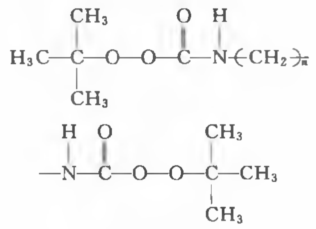
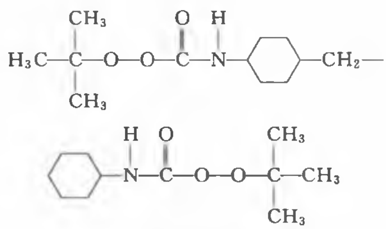


图 1-31　含氰基的氟橡胶的热交联机理

c. 过氧氨基甲酸酯类硫化 过氧氨基甲酸酯类硫化剂是20世纪80年代末、90年代初出现的氟橡胶新型硫化剂，它比双酚类硫化体系有更低的压缩永久变形，而耐热性相当。这种硫化类型主要包括六亚甲基-*N*,*N*′-双(叔丁基过氧氨基甲酸酯)(HBTBP)和亚甲基双-4-环己基-*N*,*N*′-(叔丁基过氧氨基甲酸酯)(MBTBP)，它们的分子式分别如下。



(HBTBP)



(MBTBP)

胶料如果采用过氧氨基甲酸酯硫化剂硫化，它会产生两种交联机理，其中一种与传统的胺类硫化机理相同，所以通常人们都是将其归入胺类硫化体系中。其实这会使人们忽视其另外一个更加重要的硫化机理，就是它通过热分解过氧键产生自由基，并吸收分子链上的H原子，从而以链自由基直接结合而产生交联，这类似于传统的过氧化物硫化机理。其硫化机理如图1-32所示。

1.2.3.3 硅橡胶硫化机理

(1) 硅橡胶硫化机理 硅橡胶与传统橡胶有基本相同的机理，但不同的是，传统橡胶都是碳链主链，而硅橡胶的主链却是硅-氧键。硅橡胶低温硫化的最简便方法是使用表面有羟基的白炭黑。此类填料在有硫质子溶剂条件下使用含氯七甲基环四硅氧烷处理。在催化剂月桂酸二丁基锡存在的条件下填充气相白炭黑的聚二甲基硅氧烷-α,ω-二醇也能室温硫化。一些聚硅氧烷可在含硅端羟基低聚物处理后的白炭黑存在下硫化。

含硅端烷氧基饱和弹性体在使用含硫的抗氧剂时能自硫化，生成硅氧键。硫化胶的耐热性良好。

与填料改性无关的硅橡胶冷硫化的一般原则如下。

① 在由带—OH端基的生胶和$RSiX_3$型交联剂组成的“单组分”体系中生成交联键（式中，X为羟基、亚氨基、硅氮基或乙二酰氨基）。这些基团在空气中的水分作用下水解，生成羟基，此后无需催化剂通过缩聚便生成Si—O—Si键。

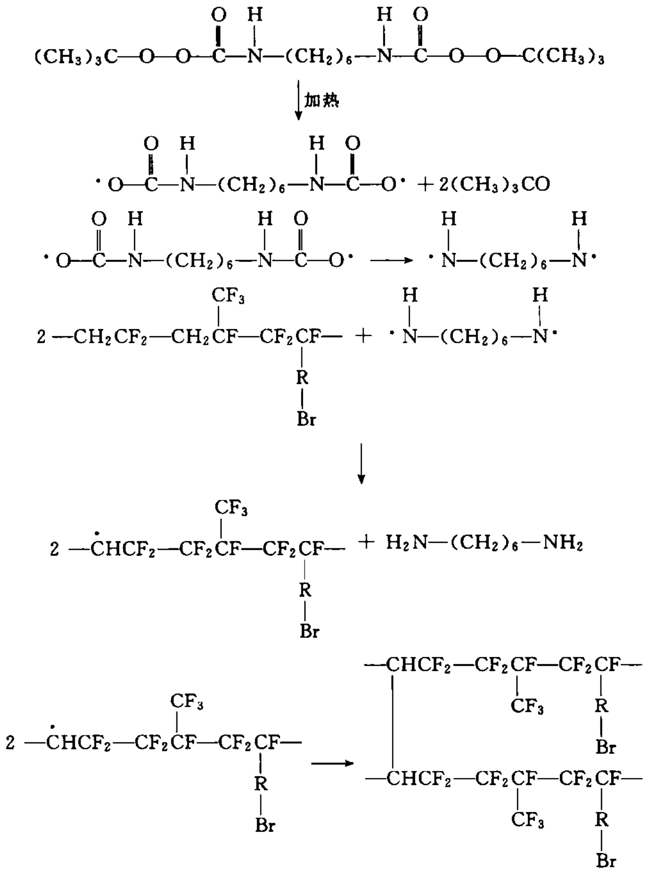


图 1-32 过氧氨基甲酸酯类硫化剂的自由基硫化机理

② 由于催化剂（P、Sn、Ti 的衍生物）参与，在含有能互相作用的活性基团的两种硅橡胶组成的“双组分”体系中生成交联键网络。

③ 有填料、无机催化剂时，两种或多种硅橡胶的端基可能会相互作用。

含烯烃端基的聚硅氧烷、含 SiH 基的聚硅氧烷、催化剂及硅氧烷胶黏剂组成的胶料也可以硫化。其硫化胶与热塑性塑料和树脂的粘接性极好。在 Pt 催化剂及 NH_3 存在下，有一种含烯烃基的聚硅氧烷的混合胶料也可硫化。硫化胶的压缩永久形变很低。

N-杂环硅烷，如双（三烷基羟基硅烷基烯基氧化）吡啶是金属、塑料粘接的增黏剂。在 Pt 催化剂及填料存在下，它们可用于硫化端乙烯基硅氧烷及聚氢硅氧烷的混合胶料。硫化反应持续时间为 7d，与铝粘接的剪切强度为 3.8MPa。

(2) 室温硫化硅橡胶 室温硫化硅橡胶是以黏度较低的聚硅氧烷为聚合物，在室温下通过与湿气或与交联剂混匀，即可硫化成弹性体。室温硫化硅橡胶具有硫化温度低、硫化速率快、易于操作等特点，因而应用较广。按照硫化机理，可

分为缩合型和加成型两种。

① 缩合型室温硫化硅橡胶　缩合型室温硫化硅橡胶是以端羟基聚硅氧烷为基础聚合物，多官能硅烷或硅氧烷为交联剂，混以催化剂、填料及其他添加剂而成。在锡类等催化剂作用下，在室温遇到湿气或混匀即可发生缩合反应，形成三维网状弹性体。缩合型硅橡胶的硫化机理如图 1-33 所示。

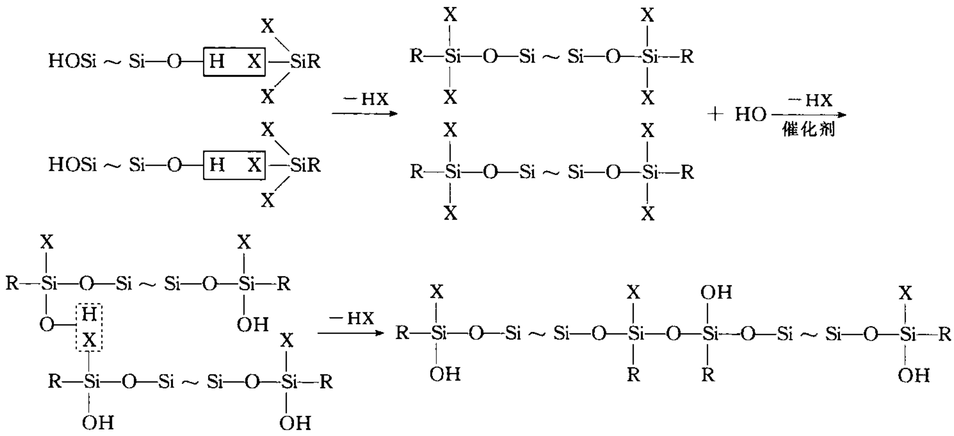


图 1-33　缩合型硅橡胶的硫化机理

一般的缩合型室温硫化硅橡胶在交联剂、催化剂和微量水存在下才能硫化，而残余的催化剂以及硫化反应的副产物在高温下能引起或促使硅氧主链发生解扣式降解，使硅橡胶性能下降。为提高缩合型室温硫化硅橡胶的物理机械性能和热稳定性，通常对填料进行表面处理以及提高交联密度或在硅橡胶中添加热稳定剂如氧化铁、双马来酰亚胺、硅氮化合物等来改善硅橡胶的热稳定性。

② 加成型室温硫化硅橡胶　加成型硅橡胶是以含乙烯基的有机聚硅氧烷作为基础聚合物，与含硅氢键的有机聚合硅氧烷，在铂催化剂存在下进行硅氢加成反应。固化机理为：

$$\sim Si—CHCH_2 + H—Si\sim \xrightarrow{催化剂} \sim Si—CH_2CH_2—Si\sim$$

与缩合型硅橡胶相比，加成型硅橡胶硫化过程不产生副产物，收缩率极小，且透明性好，强度高，在高温下的密封性比缩合型好。

加成型硅橡胶在使用时不能接触含有 N、P、S 等元素的有机物，Sn、Pb、Hg、Bi、Ag 等重金属的离子性化合物及含炔基等不饱和键的有机化合物，如有机橡胶（含硫及防老剂）、环氧树脂（含胺固化剂）、缩合型室温硫化硅橡胶（含有机锡催化剂、硅氮交联剂）等，这些都会使铂催化剂中毒而失去催化能力。

1.3 硫化条件的选取与确定

硫化的压力、温度和时间是构成硫化工艺条件的主要因素，这些因素对产品

硫化质量有决定性的影响，通常被称为“硫化三要素”。硫化条件的选取与确定就是对这些工艺条件的选取和确定。

1.3.1 硫化温度

硫化温度是橡胶发生硫化反应的基本条件之一，它直接影响硫化反应的速率和硫化胶的物理机械性能，从而影响制品的质量。

与一般的化学反应一样，橡胶的硫化反应依赖于温度，随着温度升高，硫化反应速率加快，生产效率高并易于生成较多的低硫交联键；反之，硫化温度低，硫化速率慢，生产效率低，并易于生成较多的多硫交联键。

显然，要获得高的生产效率，应尽可能采用较高的硫化温度，而硫化温度的高低依赖于胶料配方中的橡胶品种和硫化体系，也与产品的形状、大小、厚薄等因素和工厂的工艺条件有关。

实际上并不能无限制地提高硫化温度，一般硫化温度越高，胶料的物理机械性能越低，过高的温度会引起橡胶分子链的裂解和发生硫化返原现象（尤其是天然橡胶），使性能下降且工艺控制困难。因此硫化温度的选择应根据制品的类型、胶种及硫化体系等几个方面进行综合考虑，一般天然橡胶和通用合成橡胶的硫化温度在120～190℃。

随着室温硫化胶料越来越多以及高温硫化的出现，现在硫化温度有向高低两端延伸的趋势。

橡胶是热的不良导体，特别是对于厚橡胶制品，采用高温硫化很难使内外层胶料同时达到硫化曲线的平坦区间。此外，各种橡胶的耐高温能力也不相同，因此，选择适当的硫化温度，才能保障产品质量和提高硫化效率。

1.3.1.1 不同类型制品的硫化温度

橡胶是一种热的不良导体，其导热性较金属低几个数量级。所以，在硫化过程中，胶料受热升温慢，尤其难以使厚制品胶料内外温度均匀一致，因而有时造成制品内部处于欠硫或恰好正硫化时，表面已经过硫。而且硫化温度越高，这种现象越容易发生，而且外表过硫程度越大。

因此，为保证多部件制品及厚壁制品的均匀硫化，除需在配方设计时充分考虑胶料的硫化平坦性外，在硫化温度的选择上也应考虑硫化程度低些或采取逐步升温的方法。而对结构简单的薄壁制品，硫化温度可高一些。通常厚壁制品的硫化温度以不高于150℃为宜，而薄壁制品的硫化温度可掌握在160℃以下。例如，同样的丁腈橡胶模压制品，壁厚为20～25mm的胶辊硫化温度选择在126℃左右，而只有几毫米厚的密封圈的硫化温度则选择在160℃左右，有时会更高。

在硫化过程中，生胶与硫黄的化学反应是一个放热反应过程。实验表明，184℃下硫化时，含4份硫黄的胶料其反应热为41.87J/g。这种生成热随着结合硫黄的增加而增大，当硫黄用量为32份时，可生成1851J/g的热量。在软质胶中，因硫黄用量少、热效应较小，对硫化影响不大。但在硫黄用量很高的硬质胶

或半硬质胶中，热效应则较大，又因橡胶导热性差而难以使大量的生成热传递扩散，造成体系内部生热高，从而产生助剂挥发、橡胶裂解等现象，使制品产生气泡，甚至爆炸。所以硬质橡胶制品一般都采用134℃以下的硫化温度，以减缓反应热的生成速率，并有助于散热，使体系内部温升降低，从而保证硫化工艺的安全、顺利进行。

橡胶制品中常有一些纺织纤维材料的复合部件，如轮胎的帘线骨架、胶鞋的帆布鞋帮等。由于纺织纤维材料的耐热性能较差，过高的温度也会损坏橡胶制品中的纤维材料，温度过高会使其发硬发脆，甚至断链破坏，如一般棉纺织物在240℃条件下，连续加热4h就会被完全破坏。尼龙6纤维起始软化点温度为180℃。因此，凡含纺织纤维材料复合部件的制品及胶布制品，硫化温度一般不高于140℃。

对于空心橡胶及海绵制品，应考虑到硫化的同时，还伴随有发泡反应，不同的发泡体系有不同的适宜发泡温度，要求硫化温度与发泡温度相适应（以硫化温度稍高于发泡剂分解温度为宜），否则将导致发泡反应不能顺利进行，海绵起发率过低或过高。例如，以小苏打为胶鞋海绵中底的发泡剂，无发泡助剂时的分解温度为150℃，因此要求硫化温度稍高于150℃。而以发泡剂H为主的海绵制品的硫化温度应在130℃以上（加入助发泡剂硬脂酸后），才能保证发泡与硫化同时顺利进行。

1.3.1.2 不同种类生胶的硫化温度

橡胶为有机高分子材料，高温易引起橡胶分子链的裂解破坏，乃至发生交联键的断裂、硫化返原现象，从而导致硫化胶的强伸性能下降。其中天然橡胶和氯丁橡胶最为显著。

综合考虑橡胶的耐热性和硫化返原现象，各种橡胶的适宜硫化温度一般为：天然橡胶最宜在143℃以下，最高不能超过160℃，否则硫化返原现象会十分严重；顺丁橡胶、异戊橡胶和氯丁橡胶最好在151℃以下，最高不能超过170℃；丁苯橡胶、丁腈橡胶可采用150℃以上，最高不超过190℃；丁基橡胶和三元乙丙橡胶可采用160～180℃，最高不超过200℃；硅橡胶和氟橡胶可采用150～170℃进行一次硫化和200～220℃高温长时间二次硫化。

近年来，随着通用橡胶新型硫化体系的研究，可以使通用橡胶在更高的温度（170～180℃或以上）下快速硫化，而不产生硫化返原现象。各种橡胶最适宜硫化温度范围见表1-3。

1.3.1.3 不同硫化体系的硫化温度

不同的硫化体系具有不同的硫化特性，有的所需活化温度高，有的所需活化温度低。因此，也要根据配方中的硫化体系相应地选择适合它的硫化温度。

通常，普通硫黄硫化体系温度大体在130～158℃，具体可根据所选促进剂的活性温度和制品的物理机械性能指标来确定。当促进剂的活性温度较低或制品

要求高强伸性、较低的定伸应力和硬度时，硫化温度可低些。当促进剂的活性温度较高或制品要求高定伸应力和硬度，低伸长率时，硫化温度可高些。而有效、半有效硫黄硫化体系的硫化温度一般掌握在 160～165℃，过氧化物硫化温度应高于其分解温度，一般 DCP 为 160～170℃，BP 为 100～120℃，双-2,5 为170～190℃，树脂体系的硫化温度以 170～180℃为宜。

表 1-3 各种橡胶最适宜硫化温度范围

胶种	适宜硫化温度/℃	胶种	适宜硫化温度/℃
天然橡胶	143	三元乙丙橡胶	160～180
丁苯橡胶	150	丁腈橡胶	180
异戊橡胶	151	硅橡胶	160
顺丁橡胶	151	氟橡胶	160
氯丁橡胶	151	丙烯酸酯橡胶	150～155
丁基橡胶	170	氯醚橡胶	155

总之，影响硫化温度的因素很多，除上述讨论的主要影响因素外，有时还有一些特殊情况。例如，采用盐浴硫化方法时，其硫化温度必须在金属盐的熔点（142℃）以上，而金属盐的沸点（500℃）则限制硫化温度的最高选择界限。又如，配方中含有某些低沸点配合剂时，则硫化温度要低于这些配合剂的沸点，否则，将会造成配合剂的气化逸出使制品起鼓或呈海绵状。再如，对橡塑并用的制品，硫化温度必须高于所用树脂的软化点，以使并用胶料在硫化温度下具有良好的流动性和充模性，从而获得符合结构需求和外观轮廓清晰、饱满的模制品。

因此，通过配方上的设计，选择低硫高促的硫化体系，能使橡胶最大限度地适应较高温度的硫化，以提高硫化效率。

1.3.2 硫化压力

硫化压力是指硫化过程中橡胶制品单位面积上所受压力的大小。压力是橡胶硫化的条件之一。一般橡胶制品在硫化时均需施加一定的压力。硫化压力可分为常压与高压。通常，常压硫化适于胶布等薄壁制品，而模压制品需要较高的压力。这是因为在硫化过程中，胶料在高温下一些挥发分（如原材料中的水分，半成品加工过程中混入的加工助剂如汽油等）会释放出来，一些多层制品层间夹带的空气也会逸出，对制品会产生不良的影响（海绵、脱空等）。所以硫化时必须施加高的压力，使挥发分和空气从模型排气孔排出。此外，在压力条件下，胶料对气体的溶解度增大，也减小了微观气泡的产生。

硫化加压的方式：用液压泵通过平板硫化机把压力传递给模型，再由模型传递给胶料，称平板加压；由硫化介质直接加压，如蒸汽加压；以压缩空气加压，即热空气加压；由个体硫化机加压和注压机加压等。

1.3.2.1 硫化压力的作用

硫化的压力作用主要有以下几点。

(1) 防止制品在硫化过程中产生气泡，提高胶料的致密性 硫化时胶料中包含的水分和其他易挥发物质，以及硫化反应中可能形成的硫化氢气体，均会在高温下挥发逸出而使胶料产生气泡。若硫化时施加大于胶料可能产生逸出内压力的硫化压力，则可防止气泡的产生，并可提高胶料的致密性。施加较高硫化压力能改变胶料的致密性能，见表 1-4。若只防止产生气泡，也可在胶料中加入石膏、氧化钙等吸水剂，以实现常压硫化。

表 1-4 硫化压力与胶料密度的关系

硫化压力/MPa	胶料密度/(g/mL)	硫化压力/MPa	胶料密度/(g/mL)
7.0	1.1603	35.0	1.611
14.0	1.1609	70.0	1.1613

(2) 使胶料易于流动和充满模腔 为制得花纹清晰、饱满的制品，必须使胶料能够流动和充满模腔。特别是胶料处于未交联状态的硫化诱导期内，硫化压力的作用更为明显。实验结果表明，模压橡胶制品，若硫化温度为 100～140℃时，则硫化压力应为 2～5MPa，若硫化温度为 40～50℃（如注压充模定型）时，则硫化压力应为 50～80MPa，才能保证胶料良好流动，充满模腔。

(3) 提高胶料的致密性和提高胶料与骨架材料的密着性 硫化时，随着硫化压力的增加，橡胶透入布层的深度增大，从而可提高橡胶与布层的密着力以及制品的耐屈挠性能。实验结果表明，天然橡胶汽车外胎硫化时，随着内压的增加，外胎内层帘布的耐屈挠性能也随之增加，见表 1-5 所示。

表 1-5 硫化压力与帘布层耐屈性的关系

硫化压力/MPa	帘布屈挠到破坏时的次数/次
1.6	4650～4700
2.2	8000～8200
2.5	9000～9500

(4) 有助于硫化胶物理机械性能的提高 实验结果表明，随着硫化压力的增加，硫化胶的一些物理机械性能如强度、动态模数、耐疲劳性、耐磨性等相应提高。用 5.0MPa 压力硫化的轮胎，其耐磨性要比用 2.0MPa 压力硫化的轮胎耐磨性提高 10%～20%，应用 6～7MPa 压力生产的环状预硫化翻胎胎面胶，其耐磨性能几乎与新胎一样。硫化压力对橡胶耐磨性能的影响如图 1-34 所示。

但是，过高的硫化压力对橡胶的性能也有不利影响，这是因为高压如同高温一样，会加速橡胶分子的热降解，反而使胶料的性能下降。此外，高压下，纺织材料的结构也会受到破坏，而导致耐屈挠性能下降。过高的压力对设备的要求也很高，对设备的损伤也较大，动力成本也高。

1.3.2.2 硫化压力的选择

通常，对硫化压力的选取应根据胶料配方、胶料可塑性、产品结构和工艺等来选定。一般的原则是，胶料塑性大，硫化压力宜小，产品厚，层数多，结构复

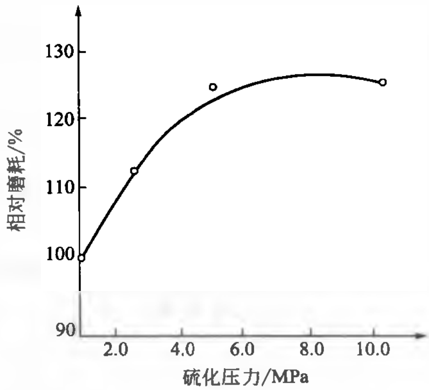


图 1-34 硫化压力对橡胶耐磨性能的影响

杂，硫化压力宜大；制品薄，硫化压力宜低，甚至可用常压硫化。

几种硫化工艺所采用的硫化压力见表 1-6。

表 1-6 几种硫化工艺所采用的硫化压力

硫化工艺	加压方式	压力/MPa
汽车轮胎外胎硫化	内压过热水加压	2.2～2.8
力车胎外胎硫化	内压压缩空气加压	1.0～2.0
汽车轮胎内胎硫化	内压饱和蒸汽加压	0.5～0.6
力车胎内胎硫化	内压饱和蒸汽加压	0.5～0.6
模型制品硫化	平板加压	20～30
V 带硫化	平板加压	1.9～2.4
平型传动带硫化	平板加压	0.9～1.6
运输带硫化	平板加压	1.6～2.5
注压硫化	注压机加压	120～150
胶管直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.3～0.5
胶鞋硫化	热空气加压	0.2～0.4
胶布直接蒸汽硫化	蒸汽加压	0.1～0.3

1.3.3 硫化时间

在一定的硫化温度和压力的作用下，只有经过一定的硫化时间才能达到符合设计要求的硫化程度。

1.3.3.1 硫化时间的一般确定方法

通常，橡胶制品的硫化时间应在胶料达到正硫化的范围内，根据制品的性能要求进行选取，还要根据制品的厚度和布层骨架等的存在进行调整。其确定程序如下。

(1) 确定半成品的正硫化时间 当胶料配方和硫化温度确定后，可按物理化学法、常规的物理机械性能法或硫化仪法确定半成品（试片）胶料的正硫化

时间。

(2) 确定成品硫化时间 再根据试片的正硫化时间确定成品硫化时间。可分为下面几种情况。

① 若成品厚度在 6mm 以下，胶料在硫化工艺条件下可认为是均匀受热的。其硫化时间与试片正硫化时间相同。

② 若成品厚度大于 6mm 时，厚度增加 1mm，硫化时间滞后 1～1.5min，可用下列公式计算：

制品硫化时间＝试片正硫化时间＋(制品总厚－6)×每毫米胶料滞后时间×(1～1.5)

例如某成品厚度为 22mm，试片正硫化条件为 142×20min。在此硫化温度下，成品的硫化时间应等于 20＋(22－6)×1＝36(min)。

如制品内含有布层骨架，还要另加滞后时间。应先按下式将布层厚度换算成相当胶层厚度的当量厚度。

$$h_1=h_2\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}} \tag{1-1}$$

式中 h_1——布层相当于胶层的当量厚度，mm；

h_2——布层实际厚度，mm；

α_1——胶层的热扩散系数，cm^2/s；

α_2——布层的热扩散系数，cm^2/s。

求出布层的当量厚度后再求出制品的总计算厚度值。

计算厚度＝制品的胶层厚度＋布层当量厚度

最后，根据制品总计算厚度，求出滞后时间和制品的硫化时间。

【例】 某夹布橡胶制品（如运输带）的中间夹布层厚为 8mm，上下胶层厚度各为 6mm 和 3mm，其胶料试片的正硫化时间为 152℃×12min，已知胶层的热扩散系数为 $1.32\times10^{-3}cm^2/s$，布层的扩散系数为 $1.04\times10^{-3}cm^2/s$，求制品在 152℃下的硫化时间是多少？（每毫米胶料滞后时间为 1.2min）

解：先求出布层的当量厚度。

$$h_1=h_2\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}=8\cdot\sqrt{\frac{1.32\times10^{-3}}{1.04\times10^{-3}}}=8\times1.13=10.04\ (mm)$$

再求制品总计算厚度。

计算厚度＝6＋3＋10.04＝19.04 (mm)

最后求出制品的硫化时间。

成品的正硫化时间＝12＋(19.04－6)×1.2＝27.65 (min)

1.3.3.2 硫化时间与硫化速率、硫化程度的关系

硫化时间是完成硫化反应过程的条件之一，取决于胶料配方、硫化温度和压力等。对于特定的胶料，在一定的硫化温度和压力条件下，存在着一个最适宜硫化时间（即正硫化时间），若时间过长会产生过硫，时间过短会产生欠硫，过硫

和欠硫都会使制品性能下降。因此，胶料硫化时间应该以正硫化时间来表示。

缩短硫化时间、提高硫化效率是橡胶工业的发展趋势之一，其途径主要有以下两个。

(1) 提高硫化温度 实行高温快速硫化，在胶鞋生产方面已经成功地采用了这一经验。例如当硫化温度由134℃提高到138℃时，工农雨鞋的硫化时间可从55min缩短到40min，女式轻便雨鞋从52min缩短到35min。在外胎硫化方面，采用提高硫化温度的方法，提高了生产效率。如9.00-20-14PR外胎，以前蒸汽温度为146℃，内压过热水温度为160℃，正硫化时间为78min，后来把蒸汽温度提高到150℃，内压过热水温度提高到170℃，现正硫化时间缩短为53min。

(2) 调整配方 采用调整配方中硫化体系，不同的硫化体系以超速促进剂TMTD（TT）与后效性促进剂CZ（CBS）、NOBS（MBS）等并用的方法，可以在缩短硫化时间的同时，减少焦烧危险。

显然，硫化时间与交联密度成正比（在硫化曲线平坦区间以前）。在胶料配方相同的情况下，硫化时间则受硫化温度的制约。

1.3.3.3 硫化效应的意义与计算

由于硫化时间与硫化温度是相互制约的，因此，当硫化条件发生波动变化时，通常采用能反映两者内在联系的等效硫化时间和等效硫化效应的方法去解决。

(1) 等效硫化时间的计算

① 等效硫化时间 在橡胶制品的硫化过程中，由于工艺等方面的原因可能出现硫化温度的变化，另外同一胶料在不同的工艺或不同的设备上也有可能硫化温度不同，例如某产品在150℃下需硫化30min达到正硫化状态，由于供热单元的增加，现温度只能维持在140℃下，需多少时间才能达到正硫化？在硫化过程中，制品在不同硫化温度下达到相同硫化效果的时间称为等效硫化时间，也称为等价硫化时间或当量硫化时间。如上例中若在140℃下正硫化时间为60min，则140℃下60min与150℃下30min是等效，60min和30min为140℃、150℃下的等效时间。

② 范特霍夫公式 根据范特霍夫的法则，硫化温度和时间的关系可用式(1-4)表示。

$$\frac{t_2}{t_1}=K^{\frac{T_1-T_2}{10}} \tag{1-4}$$

式中 t_1——温度为 T_1 时的硫化时间，min；

t_2——温度为 T_2 时的硫化时间，min；

K——硫化温度系数（$K=1.8\sim2.5$，通常取 $K=2$）。

可以看出，硫化温度与硫化时间互为指数关系。若取 $T_1-T_2=10$，$K=2$，则公式变为：

$$\frac{t_2}{t_1}=2^{\frac{T_1-T_2}{10}}=2$$

由计算结果可得出：当硫化温度相差 10℃时；硫化时间相差 2 倍，即当温度上升 10℃时，硫化时间缩短一倍；温度降低 10℃，硫化时间延长一倍。

利用式(1-2) 可计算出不同硫化温度下的等效硫化时间。

【例】 已知某胶料在 140℃时正硫化时间为 20min，计算出在 130℃和 150℃时的等效正硫化时间（$K=2$）。

已知：$T_1=140℃$，$t_1=20\text{min}$，$K=2$。

当：$T_2=130℃$，求 t_2。

$$\frac{t_2}{t_1}=2^{\frac{T_1-T_2}{10}}=2^{\frac{140-130}{10}}=2$$

$$t_2=2t_1=40\text{min}$$

当 $T_2=150℃$，求 t_2。

$$\frac{t_2}{t_1}=2^{\frac{T_1-T_2}{10}}=2^{\frac{140-150}{10}}=2^{-1}=\frac{1}{2}$$

$$t_2=\frac{1}{2}t_1=10\text{min}$$

硫化温度系数 K 随胶料的配方和硫化温度而发生变化，K 值范围在 1.8～2.5。

③ 阿累尼乌斯公式

$$\ln\frac{t_2}{t_1}=\frac{E}{R}\times\frac{T_1-T_2}{T_1T_2} \tag{1-5}$$

$$\lg\frac{t_2}{t_1}=\frac{E}{2.303R}\times\frac{T_1-T_2}{T_1T_2} \tag{1-6}$$

式中 t_1——温度为 T_1 时的硫化时间，min；

t_2——温度为 T_2 时的硫化时间，min；

T_1，T_2——硫化温度，K（绝对温度，绝对温度＝摄氏温度＋273）；

R——气体常数 [R=8.3143J/(mol·K)]；

E——硫化反应活化能，由实验测定，J/mol。

【例】 已知某胶料的活化能 $E=92000\text{J/mol}$，在 140℃时，正硫化时间为 30min，计算在 150℃时的等效硫化时间。

已知：$T_1=140+273=413$（K），$t_1=30\text{min}$，$T_2=150+273=423$（K），$E=92000\text{J/mol}$，求 t_2。

解：

$$\lg\frac{t_2}{t_1}=\frac{E}{2.303R}\times\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}=\frac{92000}{2.303\times8.314}\times\frac{413-423}{413\times423}=-0.27504$$

$$\frac{t_2}{t_1}=0.5308$$

$$t_2=0.5308t_1=0.5308\times30=15.9\ (\text{min})$$

实验结果表明，常用硫化体系的胶料其活化能 E 值为 84～104kJ/mol。

(2) 硫化温度系数 K 与胶料活化能 E 的测定 这两个参数的测定方法有多种，如拉伸强度法、游离硫测定法等，而最方便和最准确的测定方法是硫化仪测定法。

用硫化仪分别测出胶料在两种温度下（一般两温度相差 10℃）相对应的正硫化时间，然后分别代入式(1-2) 和式(1-4) 中，即求得 K 值和 E 值。

【例】 当用硫化仪测得某胶料在 130℃时正硫化时间为 20min，在 140℃时正硫化时间为 9min 时，求该胶料硫化温度系数 K 和硫化反应活化能 E。

已知：$T_2=130℃=403\text{K}$，$t_2=20\text{min}$，$T_1=140℃=413\text{K}$，$t_1=9\text{min}$，求 K、E。

解：将已知数据代入式(1-2)，得：

$$\frac{t_2}{t_1}=k^{\frac{T_1-T_2}{10}}$$

$$\frac{20}{9}=k^{\frac{140-130}{10}}=k$$

$$k=\frac{20}{9}=2.22$$

将已知数据代入式(1-4)，得：

$$\lg\frac{20}{9}=\frac{E}{2.303R}\times\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}=\frac{E}{2.303\times8.314}\times\frac{413-403}{413\times403}$$

$$=\frac{E}{2.303\times8.314}\times\frac{10}{413\times403}=0.3468$$

$$E=0.3468\times\frac{413\times403\times2.303\times8.314}{10}=110519\ (\text{J/mol})$$

(3) 硫化效应与计算 通过等效硫化效应的计算，可以使橡胶制品在不同的硫化条件下，制造出具有相同物理机械性能的硫化产品。硫化效应表示硫化程度，硫化效应值大，表示硫化程度深。如果橡胶制品通过不同的硫化条件获得物理机械性能完全相同的硫化胶，则表示该硫化胶的硫化程度相同，也就是硫化效应相等；反过来说，如果产品具有同等效果的硫化效应，该效应可以通过不同的硫化条件来获得。例如，某种胶料的硫化条件为 130℃×20min，与在 140℃×9min 时的硫化效应值等效。

硫化效应等于硫化强度与时间的乘积。

$$E=It \tag{1-7}$$

式中 E——硫化效应；

I——硫化强度；

t——硫化时间，min。

硫化强度是指胶料在某种温度下，单位时间内的硫化程度，它表征了胶料在

该种温度下的硫化速率。硫化强度与硫化温度和硫化温度系数有关。

$$I=K^{\frac{T-100}{10}} \tag{1-8}$$

式中 I——硫化强度；

K——硫化温度系数；

T——硫化温度，℃。

如果把式(1-8) 代入式(1-7) 中，则得：

$$E=K^{\frac{T-100}{10}}t \tag{1-9}$$

应用式(1-9) 或式(1-7) 可将原定的硫化条件作任意换算。

【例】 已知某制品的原定硫化条件为 150℃×20min，现硫化温度改为 140℃，$K=2$，求硫化时间？

已知：$T_2=150$℃，$t_2=20$min，$K=2$，$T_1=140$℃，求 t_1。

解：

$$E_1=K^{\frac{T_1-100}{10}}t_1=2^{\frac{150-100}{10}}\times20=2^5\times20=32\times20=640$$

$$E_2=K^{\frac{T_2-100}{10}}t_2=2^{\frac{140-100}{10}}t_2=2^4t_2=16t_2$$

$$E_2=E_1$$

$$16t_2=640$$

$$t_2=\frac{640}{16}=40\ (\text{min})$$

本例也可用范特霍夫公式方法求解。

由于每种胶料硫化时在硫化曲线上都有一段平坦范围，因此在改变硫化条件时，通常只要把改变后的硫化效应控制在原来硫化条件的最大和最小硫化效应的范围内才能保证硫化处于正硫化状态。设原来的最大硫化效应为 $E_{大}$，原来的最小硫化效应为 $E_{小}$，改变后的硫化效应为 E，则：

$$E_{大}\geqslant E\geqslant E_{小}$$

如大于最大的硫化效应则过硫，小于最小的硫化效应则欠硫。

【例】 某胶料试片的正硫化条件为 130℃×20min，平坦硫化范围 20～120min，$K=2$，求最小和最大硫化效应。

已知：$T=130$℃，$t_{min}=20$min，$t_{max}=120$min，$K=2$，求 E_{min}、E_{max}。

解：

$$I=k^{\frac{T-100}{10}}=2^{\frac{130-100}{10}}=2^3=8$$

$$E_{max}=It_{max}=8\times120=960$$

$$E_{min}=It_{min}=8\times20=160$$

因此，该制品在改变硫化条件后的硫化效应 E 必须满足下列条件：

$$160\leqslant E\leqslant960$$

【例】 轮胎的缓冲层胶料硫化温度系数为 2，经实验室试片测定，在温度 143℃时的平坦时间为 20～80min，在硫化温度为 141℃的外胎模型中硫化了

70min，问该部位的胶料是否达到正硫化？

解：

$$I=k^{\frac{T-100}{10}}=2^{\frac{143-100}{10}}=2^{4.3}=19.7$$

$$E_{max}=It_{max}=19.7\times80=1576$$

$$E_{min}=It_{min}=19.7\times20=394$$

$$E=It=2^{\frac{141-100}{10}}\times70=2^{4.1}\times70=17.15\times70=1200.5$$

因为 $E_{min}<E<E_{max}$，所以，该部位的胶料已位于最小和最大的硫化平坦线区间，达到了正硫化。

(4) 硫化效应的应用

① 一般制品硫化条件的确定

a. 通过胶料的性能试验，结合本企业的设备及工艺条件，确定产品的硫化温度。

b. 按确定的硫化温度，通过硫化仪或其他实验方法确定正硫化时间、硫化平坦时间范围和硫化温度系数。如果是薄壁制品，通过以上步骤，即可确定出正硫化条件。

c. 如果制品厚度超过 6mm，则还需确定出升温阶段的硫化条件，因为橡胶是不良导热体，表层与内层温差随着厚度增加而增大。形成温度滞后，这个滞后时间取决于热导率，大约厚度增加 1mm，滞后时间需增加 1～1.5min。

d. 根据各层胶料的平坦区间范围，通过硫化效应的计算和实际测温，来核对各层的硫化效应值是否位于平坦区间范围内。注意制品最难受热部位的硫化时间，应大于胶料的最小硫化平坦时间。

② 厚制品硫化条件的确定

a. 硫化效应法　在确定厚制品的硫化条件时，首先要算出各层的硫化效应，为了计算各层的硫化效应，首先必须知道各层的温度，各层的温度一般可用热电偶测量，也可用热传导的计算求得。

用热电偶的方法简单实用，要测制品某一部位的温度时，就在该部位埋一对热电偶，热电偶的导线应该经过一段同温层引出，然后把各对热电偶接上测量毫伏计。从制品开始加热起间断定时（通常每隔 5min），测温或连续记录温度的变化，如图 1-35 所示。

由于厚制品内层温度是随时间而变化的，因此，如果把温度 T 对时间 t 作图，则可得到一条温度-时间曲线，如图 1-36 所示。它显示了制品内层在整个硫化过程中的温度变化情况，表明了温度是时间的函数。

如果把图 1-36 中的温度数据代入，则可得出各段时间的硫化强度 I，将 I 和 t 作图，同样可得到一条硫化强度的变化曲线，如图 1-37 所示。I 也是时间 t 的函数。

在图 1-37 中曲线的阴影部分的面积即为硫化效应 E。该 E 值如用数学积分

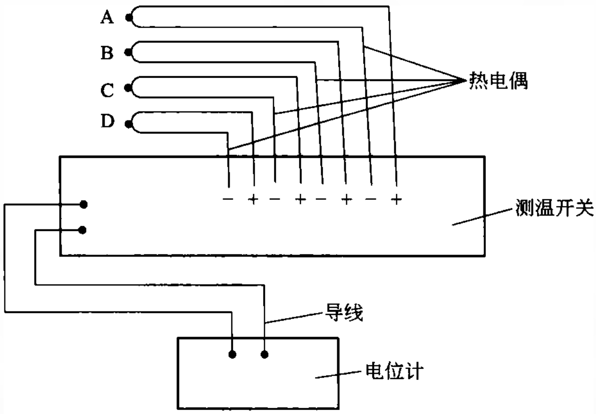


图 1-35 橡胶制品分层测温方法

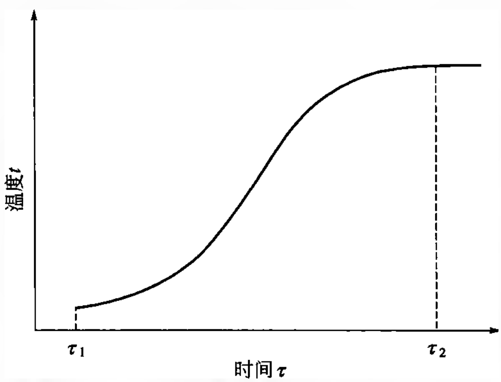


图 1-36 由热电偶测得的制品内层温度-硫化时间曲线

近似式来表示，即为：

$$E=\Delta_t\left(\frac{I_0+I_n}{2}+I_1+I_2+I_3\cdots+I_{n-1}\right) \tag{1-10}$$

式中 Δ_t——测温的间隔时间（通常间隔 5min），min；

I_0——硫化开始时温度为零时的硫化强度；

I_1——第一个间隔时间温度为 t_1 的硫化强度；

I_2——第二个间隔时间温度为 t_2 的硫化强度（下面依次类推）；

I_n——最后一个间隔时间温度点的硫化强度。

对于厚制品应将制品取出后因热量不能及时散发而产生的后硫化因素考虑进去，后硫化效应的面积为 E_B，则总硫化效应的面积为 E_A+E_B，如图 1-38 所示。

【例】 用热电偶测得的某制品硫化时内层温度数据见表 1-7，求硫化 50min 时硫化效应 E?

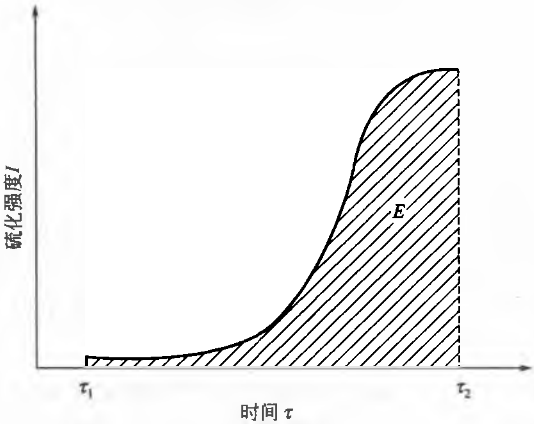


图 1-37　硫化强度和硫化时间的关系

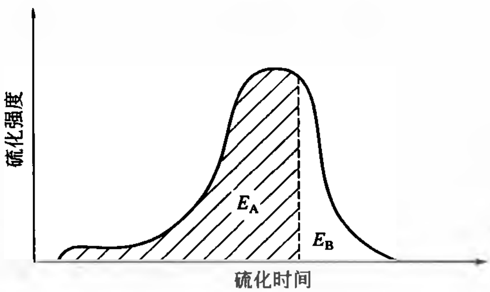


图 1-38　硫化效应面积表示图

E_A—硫化效应面积；E_B—后硫化效应面积

表 1-7　用热电偶测得的某制品硫化时内层温度数据

项目	测温序号										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测温时间/min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
中心层温度/℃	30	40	50	70	90	110	130	140	140	140	140

解：$\Delta_t=5\text{min}$，按公式算出各温度下的硫化强度 I（取 $K=2$），见表 1-8。

I_0：$T_0=30℃$，$I_0=k^{\frac{T_0-100}{10}}=2^{\frac{30-100}{10}}=2^{-7}=0.0078$

I_{10}：$T_{10}=140℃$，$I_{10}=k^{\frac{T_{10}-100}{10}}=2^{\frac{140-100}{10}}=2^4=16$

把上述各计算值代入式(1-8)，得：

$$E=\Delta_t\left(\frac{I_0+I_n}{2}+I_1+I_2+I_3+\cdots+I_{n-1}\right)$$

$$=5\times\left(\frac{0.0078+16}{2}+0.0156+0.0312+0.125+\cdots+16\right)=333.38$$

表 1-8 硫化强度计算表

项目	测温序号										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测温时间/min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
中心层温度/℃	30	40	50	70	90	110	130	140	140	140	140
I	0.0078	0.0156	0.0312	0.125	0.5	2	8	16	16	16	16

把上述结果与该胶料的试片硫化效应进行比较，如计算结果处于试片的最大和最小硫化效应之间，则说明制品的硫化条件是合适的，小于最小的硫化效应制品硫化处于欠硫状态，大于最大的硫化效应制品硫化处于过硫状态，需做重新调整。

b. 等效硫化时间法　等效硫化时间也可用来确定厚制品的硫化时间，即把制品的硫化效应换算为胶料试片的等效硫化时间 t_E，换算公式如下：

$$t_E=\frac{E}{I_t} \tag{1-11}$$

式中　t_E——试片的等效硫化时间，min；

E——制品的硫化效应；

I_t——试片在某温度下的硫化强度。

只要算出 t_E 和由试片测出的正硫化时间进行比较，若落在试片的最小和最大正硫化时间范围内，即说明制品达到正硫化。

【例】 某外胎缓冲层胶料的硫化温度系数为 2，在 143℃下，测出其正硫化时间为 24min，平坦范围为 20～100min，在实际生产中，硫化 70min，并测出其温度变化（表 1-9），求缓冲层胶料的等效硫化时间，并判断它是否达到正硫化？

表 1-9 等效硫化时间表

项目	硫化时间/min														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
温度/℃	30	40	80	100	110	113	120	124	127	131	133	137	138	140	141
I	0.008	0.016	0.25	1	2	2.46	4	5.28	6.5	8.58	9.86	13	13.97	16	17.2

解： 按公式计算出相应温度下的硫化强度（表 1-9），并按式(1-8) 求出硫化效应 E。

$$E=\Delta_t\left(\frac{I_0+I_n}{2}+I_1+I_2+I_3+-+I_{n-1}\right)$$

$$=5\times\left(\frac{0.008+17.2}{2}+0.016+0.025+1+\cdots+16\right)=457.61$$

试片胶料在 143℃时的硫化强度 I 为：

$$I=k^{\frac{T-100}{10}}=2^{\frac{143-100}{10}}=2^{4.3}=19.7$$

按式(1-9) 求出等效硫化时间 t_E。

$$t_E=\frac{E}{I_t}=\frac{457.61}{19.7}=23.2(\text{min})$$

即缓冲层胶料在外胎硫化 70min 的硫化效应，相当于试片在 143℃ 下硫化 23.2min。其等效硫化时间在该胶料的硫化平坦范围之内，并接近于正硫化点，因此，该胶料达到正硫化。

目前，在轮胎硫化生产中有的厂家采用等效硫化时间的硫化速率积分器来控制轮胎硫化周期；可以利用测量胶料的硫化温度变化，自动计算和绘出硫化效应曲线，当达到预定的硫化程度时，结束硫化。同时，还可以根据各种工艺条件的变化来修正硫化时间，由于它控制的是等效硫化时间而不是实际时间，因此可选取最优的平均硫化时间以生产质量稳定的轮胎。

第2章　硫化设备

2.1　卧式硫化罐

2.1.1　用途和分类

卧式硫化罐简称硫化罐，是橡胶制品生产中使用最早的一种硫化设备。它主要用于硫化胶鞋、胶管、胶布、胶板、胶辊及电缆等非模型橡胶制品，对于在平板硫化机上无法硫化的大规格模型制品，也可连同模型一起置于硫化罐中硫化。

通常在实际生产中，除了大型轮胎外，一般的橡胶制品多采用卧式硫化罐进行硫化。

硫化罐的分类方法很多，主要有以下几种分类方法。

① 按被硫化的橡胶制品不同可分为胶鞋硫化罐、胶管硫化罐、胶布和胶辊硫化罐等。

② 按加热方式不同可分为直接蒸汽加热、间接蒸汽加热、混合气体加热和过热水加热硫化四种。

③ 按罐体的结构不同可分为单壁硫化罐和双壁硫化罐。

2.1.2　规格表示

卧式硫化罐的规格通常用“罐体的内径×有效长度”来表示，其单位为mm。如ϕ800mm×1500mm，它表示罐的内径为800mm，罐的有效长度为1500mm的硫化罐。型号用XL代表，对于硫化制品和胶鞋用的卧式硫化罐，则在XL后加字母“J”，如XL-J 800×11000。

卧式硫化罐公称直径采用：600mm、800mm、1200mm、1500mm、(1700mm)、2000mm、2500mm、3000mm。

用于硫化胶管（钢芯直放）的硫化罐，其罐体有效长度为11m或22m。用于硫化胶鞋、胶布、胶辊、胶管（盘卷硫化）、电缆的硫化罐，其罐体的有效长度为4m、6m和8m。

2.1.3　基本结构

卧式硫化罐的工作压力通常都在1.2MPa以下，属低压类容器，其结构形式较多，一般都由罐体、罐盖及其开闭装置、加热装置和其他辅助装置等构成。

2.1.3.1　整体结构

如图 2-1 所示是通用型 ϕ1700mm×4000mm 卧式硫化罐，它广泛应用于硫化胶鞋及其他橡胶制品。

罐盖 1 为错齿式结构，罐体 11 与罐底为焊接结构。罐体安装在罐座 10 上，靠近罐盖 1 的第一个罐座必须是固定的，使硫化罐在装卸载有制品的小车时不致移动；其他底座支柱上装有小轮或钢材垫使罐体在加热及冷却时能满足因热胀冷缩而产生的移动。在罐体 11 罐口处焊有错齿圆环，圆环内圆周上开有方齿及齿间。在罐盖 1 的外圆周上同样开有与圆环相对应的方齿及齿间。开闭罐盖时，利用电机 7、三角带及蜗轮减速器 6 驱动螺杆转动，在螺母 9 作轴向移动时，推动固定在罐盖 1 上的拨叉 8，使罐盖绕支架 4 上的支点转动一个齿距的距离，转动距离用限位开关控制。由于电机 7 的正反向转动，使得罐盖 1 上的齿与罐体 11 罐口上的齿走过一个齿距而交错或脱离，从而实现罐盖的闭锁或松开。罐盖与罐口之间有密封圈 16 密封。罐盖的支架 4 是铰链结构，罐盖可绕立轴 15 打开或关闭。立轴 15 上端装有齿轮 17，与汽缸 5 活塞杆上的齿条 2 啮合，在汽缸 5 活塞的推动下，罐盖可以开启或关闭。

罐体 11 内可以根据制品的要求，从硫化罐的罐底输入压缩空气或蒸汽。在使用热空气硫化时，压缩空气用加热器 13 加热，并用鼓风机 14 使罐内空气循环，使得罐内各处温度均匀一致。硫化罐以及硫化小车和制品的全部重量，由罐座 10 支承。在罐体上还装有各种管件及安全阀，并设有测温、测压孔，以便输入各种硫化介质及检测温度和压力，保证硫化罐正常、安全工作。电接点压力表传感器 20 控制和显示罐内蒸汽压力，并对开闭装置 4 的电机 7 起联锁作用。当罐内压力未排出前，电机不能启动，以确保操作安全。通常，待硫化的橡胶制品装在专用小车上，沿硫化小车轨道 21 推入罐内。

在硫化过程中，胶料所含的硫能在水蒸气中形成硫化物而腐蚀硫化罐，高温高压更能促进这种腐蚀。对于防腐蚀措施，现多数采用在硫化罐内表面涂覆防腐漆层。

为了减少热量损失，罐体外面应包覆一层厚度为 50～70mm 的矿渣或石棉材料的保温层。

为了能顺利地排出硫化罐中的冷凝水，减少或避免它对罐体的腐蚀作用，通常在安装硫化罐时，罐体装成倾斜状，罐口应比罐体后端稍低，倾斜范围为 1/2000～1/1000。

2.1.3.2　主要零部件

(1) 罐盖及开闭装置　硫化罐盖及开闭装置用于开闭硫化罐，便于装卸硫化制品，并起锁紧、保压和密封作用。

① 罐盖　卧式硫化罐的罐盖又称为吊盖，其结构形式很多，国内绝大多数采用错齿式结构。它具有结构简单、工作可靠、操作方便等优点。因此，这里只

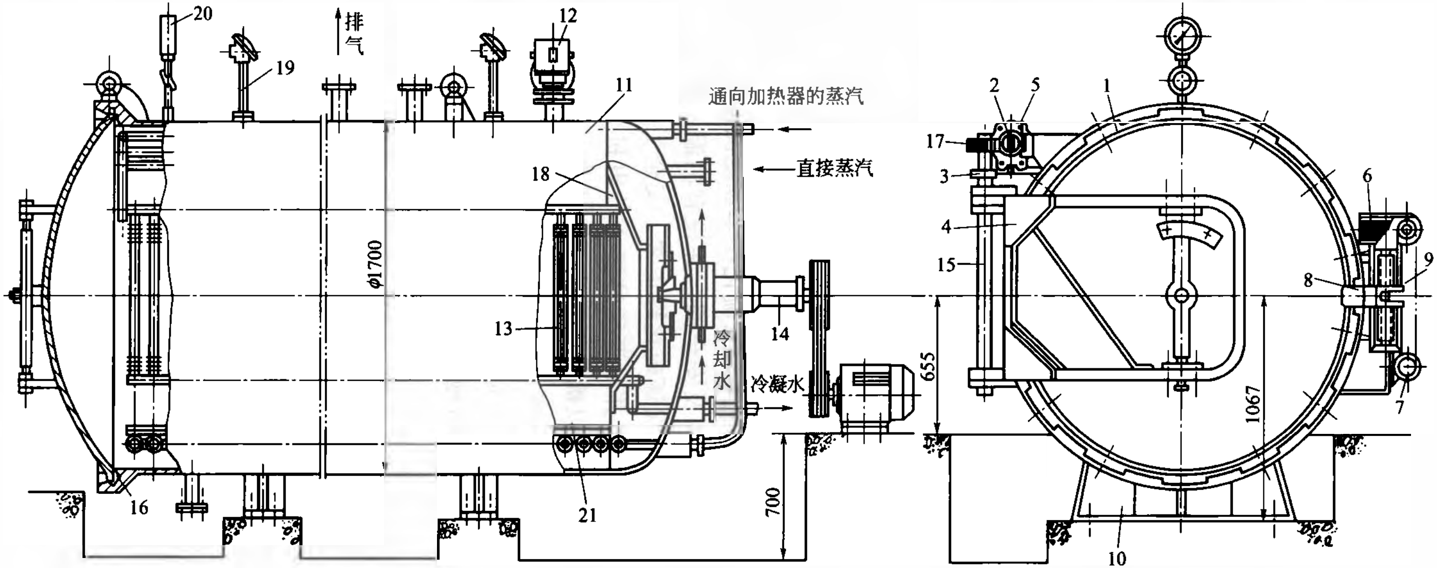


图 2-1 通用型ϕ1700mm×4000mm卧式硫化罐

1—罐盖；2—齿条；3—凸轮；4—支架；5—汽缸；6—蜗轮减速器；7—电机；8—拨叉；9—螺母；
10—罐座；11—罐体；12—安全阀；13—加热器；14—鼓风机；15—立轴；16—密封圈；
17—齿轮；18—风罩；19—热电偶；20—电接点压力传感器；21—硫化小车轨道

介绍错齿式罐盖。

卧式硫化罐罐盖的支承装置形式有两种：活动式罐盖和回转式罐盖。

活动式罐盖如图 2-2 所示。臂杆 1 固定在轴 2 上，轴 2 可以在轴承 3 和 4 上自由转动。罐盖上轴 7 借助于齿轮 9 和扇形齿 11 能在臂杆 1 的镗孔内自由转动，为了保持罐盖垂直状态，臂杆 1 设有臂杆柄 8。齿轮 9 的轴固定于罐体圆环上，与固定在罐盖上的扇形齿 11 相啮合，利用扳手 10 的作用旋转齿轮 9 就可使罐盖绕轴 7 转动一定角度，将罐盖的齿与圆环的齿旋紧或旋松，在开罐时为了使罐盖打开后能固定不动，可利用臂杆 8 尾部的挡板 12。这种罐盖结构简单，开启方便，但在硫化罐前面必须留有相当大的空间，以备罐盖旋转。

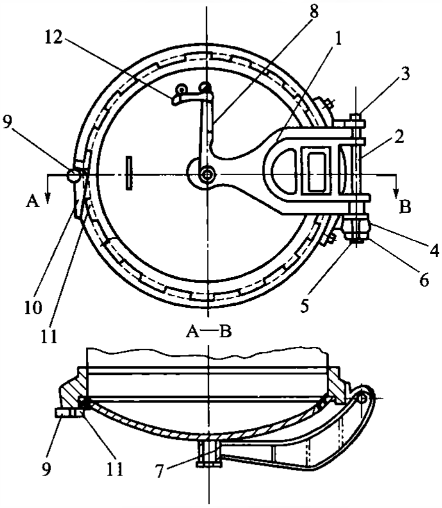


图 2-2　活动式罐盖

1—臂杆；2,7—轴；3,4—轴承；5—调节螺丝；6—推力轴承；
8—臂杆柄；9—齿轮；10—扳手；11—扇形齿；12—挡板

回转式罐盖如图 2-3 所示。罐盖通过吊架 13 挂在旋转臂架 10 上，罐盖可在吊挂点上移动，即将罐盖推到罐的一旁。这种罐盖方式，所占的回转空间比较小，但罐盖在臂架上转动不太方便，不易实现开闭罐盖的机械化，现在已经很少使用。

② 罐盖的开闭装置　使用卧式硫化罐时，罐内充满蒸汽或压缩空气或过热水，因而压力作用在罐盖上，故开闭装置不但要保证便于罐盖的迅速开闭，而且应当牢固地支持住罐盖并作为罐体的密封装置。

错齿式罐盖的开闭装置有各种不同结构形式，常用的有错齿转盖式和错齿转环式两种，其动力有手动、电动、气动和水动等几种。

a. 错齿转盖式开闭装置　如图 2-4 所示为手动错齿转盖式开闭装置。在罐盖的外缘有罐盖外缘齿 1，罐体内缘有与它相啮合的齿 2，齿的啮合面是平的，即

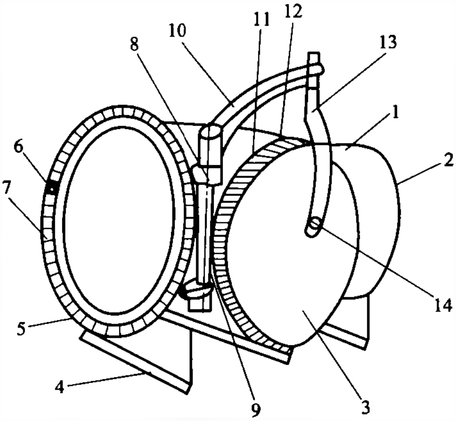


图 2-3 回转式罐盖

1—罐体；2—罐底；3—罐盖；4—底座；5—罐环；
6,11—牙齿；7,12—齿空间；8—耳；
9,14—轴；10—臂架；13—吊架

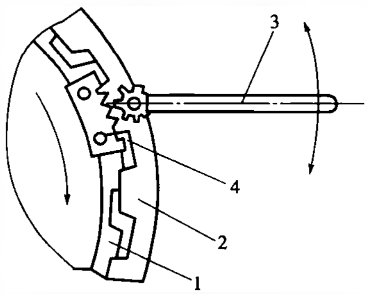


图 2-4 手动错齿转盖式开闭装置

1—罐盖外缘齿；2—罐体内缘齿；3—手柄；4—扇形齿轮

平错齿式，通过手柄 3，扇形齿轮 4 转动罐盖，使罐盖外缘齿 1 和齿 2 错开或啮合（即启闭罐盖）。对斜错齿式，在齿的啮合面处制成 3°～5°的斜度，以增加密封作用。但它比平错齿制造困难，故应用不多。

如图 2-5 所示为电动错齿转盖式开闭装置。在罐口 2 上固定有螺杆 6，螺杆上端与蜗轮 3 同轴，在螺杆上套有螺母 7。

通过固定在罐体外的电动机 5、皮带轮 4 及蜗杆蜗轮 3 带动螺杆 6 转动，因而使螺母 7 上下移动，从而拨动固定在罐盖 1 上的拨叉 8，使罐盖错齿，起到开闭罐盖的作用。开闭罐盖的行程位置，是通过上下行程开关控制的，使电动机运转或停止。

b. 错齿转环式开闭装置 错齿转环式开闭装置有罐盖回转式和罐盖行走式

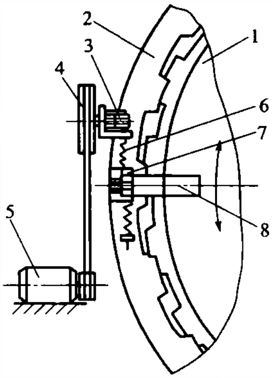


图 2-5 电动错齿转盖式开闭装置

1—罐盖；2—罐口；3—蜗轮；4—皮带轮；5—电动机；6—螺杆；7—螺母；8—拨叉

两种。

如图 2-6 所示是气动错齿转环式开闭装置。在罐口上套有罐环 3，罐环在罐体接缘的沟槽内转动。罐环与罐体接缘处无齿，与罐盖滑动侧有齿。当罐环转动半个齿距的角度时，罐盖即可沿固定转轴而开闭。罐环的转动和罐盖的开闭均用汽缸驱动，有的厂家用压力水代替压缩空气，即成为水动的开闭装置。

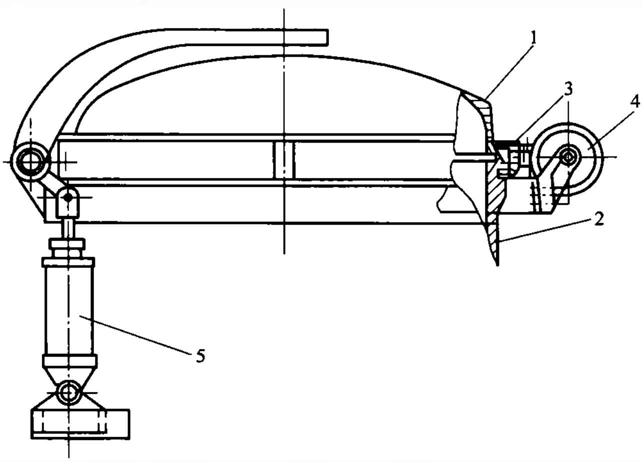


图 2-6 气动错齿转环式开闭装置

1—罐盖；2—罐体；3—罐环；4—转环汽缸；5—开门汽缸

罐环转动在结构上较罐盖转动更为合理，省去麻烦的罐盖转动机构，在操作上也较罐盖转动方便。

若罐盖直径相当大（在 1500mm 以上），罐盖较重，罐盖回转不方便，但罐体有效长度较短，在这种场合下可采用行走罐盖，如图 2-7 所示。

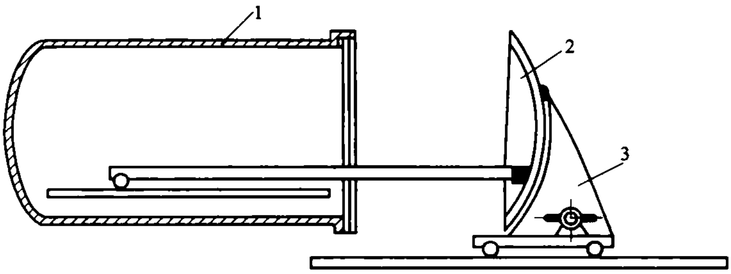
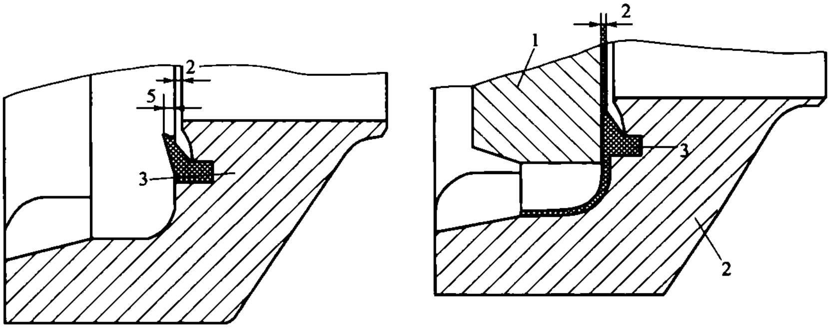


图 2-7 行走式罐盖硫化罐

1—罐体；2—罐盖；3—车架

罐盖与硫化车架连成一体，罐盖安装在带传动装置的车架上，硫化车架的另一端装有车轮，只限在罐内轨道上行走。当罐环转动半个齿距的角度时，即开动罐盖车，罐盖便离开罐体向前行走。

(2) 罐口密封装置 卧式硫化罐罐口密封圈，一般都采用唇式密封装置，利用罐内硫化介质压力，压住胶唇密封罐口。如图 2-8 所示为 ϕ1700mm×4000mm 卧式硫化罐罐口密封圈。



(a) 罐盖开启时　　(b) 罐盖关闭时

图 2-8 ϕ1700mm×4000mm 卧式硫化罐罐口密封圈

1—罐盖；2—罐口；3—密封圈

罐口密封圈通常采用耐热橡胶制造。密封圈一般先硫化成直条，在安装使用时再围成环形，接头处应倾斜搭接，并用胶浆粘牢。当硫化开始充压时，蒸汽自由进入密封圈，由于橡胶圈的弹性及蒸汽压力作用将橡胶圈紧贴罐盖，起到密封作用。罐内蒸汽压力越大，密封效果也越好。为使橡胶圈能起到必要的密封作用，关闭罐时罐盖不应将它压紧。

(3) 安全装置 硫化罐是在压力下使用的设备，其承受压力有一定限制，若超过硫化罐壁厚度所能承受的压力时，硫化罐的焊接处就会产生裂缝，甚至引起爆炸。因此必须采取安全技术措施，一般采用下列安全装置。

① 安全阀　在一切硫化罐上都必须安装安全阀。当压力超过最高允许操作压力时，安全阀自动开启，排逸部分蒸汽。此时操作人员应立即采取措施，降低输入蒸汽的压力。

常用的安全阀有杠杆式安全阀，其结构如图 2-9 所示。在正常工作时，利用杠杆原理在重锤的作用下使安全阀关闭；若硫化罐内蒸汽压力超过规定的压力时，则蒸汽把阀座及重锤抬起使蒸汽逸出，这时罐内蒸汽压力迅速降低，以达到安全生产的目的。值得注意的是，杠杆上的重锤应确保能在一定压力下打开阀门。

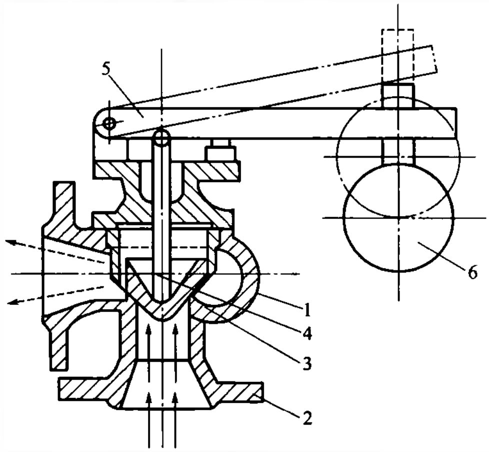


图 2-9　杠杆式安全阀

1—阀体；2—法兰；3—阀座；4—阀杆；5—杠杆；6—重锤

② 安全启闭器　在错齿式开闭结构的硫化罐中，还装有专门的安全启闭器。安全启闭器实质上是当罐盖与罐体的锁环在关闭时起联锁作用的专用阀门，其结构如图 2-10 所示。

排气栓 3 装在与罐体焊接的管子 2 上，排气栓上装有扳子 4，可绕臂架 5 旋转。臂架的另一端是带有槽 7 的臂杆 6，安全插杆 9 的轴 8 在槽内可以滑动。在罐体圆环上钻有一个开口 10，罐盖的凸出部位（方形齿部）也钻有一个相应的凹穴 11。关闭罐盖时，凸出部位的凹穴应与圆环上的开口相合，并将安全插杆 9 插入圆环的开口和罐盖凸出部的凹穴中。这样安全启闭器就将罐盖关得很紧，罐盖不能自由转动。与此同时启闭器扳子 4 也将排气栓 3 关闭，则硫化开始。待硫化完毕欲开启罐盖时，必须先提起启闭器臂杆 6，将安全插杆 9 拔出使其离开罐环，罐盖方可转动开启。在拔出安全插杆 9 的同时，启闭器扳子 4 将排气栓 3 打开，使罐内气体排至罐外，同时发出响声报警，当罐体上的压力表指针降为“零”时，气压响声消失，表示罐内剩余蒸汽全部排除，此时即可打开罐盖，取出硫化产品。所以安全启闭器既能保证罐盖安全开闭（如罐内尚有蒸汽压力时不能打开罐盖），又能检查关闭的正确性。

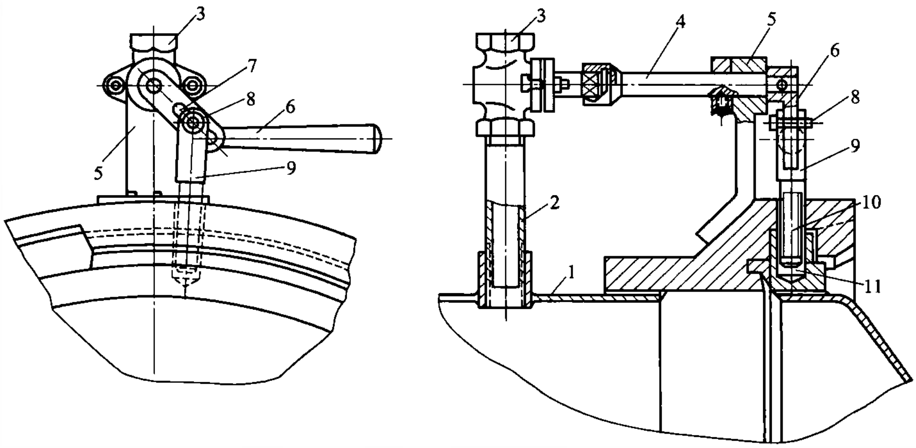


图 2-10 安全启闭器

1—罐体；2—管子；3—排气栓；4—扳子；5—臂架；6—臂杆；
7—槽；8—轴；9—安全插杆；10—开口；11—凹穴

2.1.4 可编程逻辑控制器在卧式硫化罐上的应用

多年来，国内的硫化罐操作大多采用人工控制，硫化工艺很难精确保证。随着橡胶行业的迅猛发展，高精度、高控制程度的硫化工艺已逐渐被市场所认可，自动化程度含量高的硫化设备也将被用户所接受，其中采用可编程逻辑控制器(PLC) 控制的较为多见。

(1) 电加热控制系统 由风道隔板形成若干个加热腔，设置多个测温点，控制系统控制温度。

(2) 压力控制和调节 由 PLC 通过 PID（由比例单元、积分单元和微分单元组成的控制器）调节进气调节阀和排气调节阀门的开度大小来实现。

(3) 动力控制 循环风电机（风扇旋转使风在隔板内形成循环风道），变频控制；牵引电机（牵引罐内硫化车），变频器控制。

(4) 人机界面 ①采用面板式工控机（触摸屏）；②通过人机界面设定温度、压力和压力上下限，并具备各报警功能；③硫化的温度、压力和硫化时间可按照设定参数曲线进行自动控制；④每个参数有 PID 参数调节过程显示，如设定值、实时值、PID 调节值、上下限位值、曲线跟踪显示、手动/自动无忧切换、在线设定等；⑤具有运行过程的实时显示、数据记录、数据分析（柱状图、曲线图和报表图)、输出打印和报警功能。

2.1.5 维护保养

① 检查罐口密封圈是否平整、完好。

② 检查、维护罐盖转动及启闭的灵活和平稳，并保持良好的润滑。

③ 保持钢丝夹头夹持钢丝的牢固性。

④ 保持小车运行的平稳性。

⑤ 维护和保持蒸汽、冷却水管路的畅通、各种阀门无泄漏、疏水阀灵敏好用。

⑥ 维护和保持控制系统和各指示仪表灵敏、准确可靠。

⑦ 停机后关闭汽、水和电源，清扫卫生。

2.2 平板硫化机

2.2.1 用途和分类

平板硫化机俗称热压机，是一种带有加热平板的压力机。它结构简单、压力大、适应性广。常用于加工橡胶模型制品、胶带制品和胶板制品等。

平板硫化机种类很多，其分类方法如下。

① 按用途不同分为模型制品平板硫化机、平带平板硫化机、三角带平板硫化机和橡胶板平板硫化机。

② 按传动系统不同分为液压式平板硫化机、机械式平板硫化机和液压机械式平板硫化机。

③ 按机架结构不同分为圆柱式平板硫化机、框式平板硫化机、颚式平板硫化机、连杆式平板硫化机和回转式平板硫化机。

④ 按操纵系统分为非自动式平板硫化机、半自动式平板硫化机和自动式平板硫化机。

⑤ 按平板加热方式不同分为蒸汽加热平板硫化机、电加热平板硫化机和高温液体加热平板硫化机。

⑥ 按工作层数不同分为单层式平板硫化机、双层式平板硫化机和多层式平板硫化机。

⑦ 按柱塞数不同分为单缸式平板硫化机和多缸式平板硫化机。

⑧ 按液压缸的位置不同分为上缸式平板硫化机、下缸式平板硫化机、垂直式平板硫化机和卧式平板硫化机。

2.2.2 规格表示

平板硫化机的规格可用其加热平板的“宽度×长度×层数”表示，其单位为mm。如 XLB-D350×350×2 型，X 表示橡胶机械，L 表示一般硫化机，B 表示板式结构，D 表示电加热（或 Q 为蒸汽加热），热板宽 350mm，长 350mm，2 表示加热层数为 2 层。又如 DLB-1200×8500×2 型，D 表示带类机械，后面符号和数字意义同上。

一般情况下，平板硫化机的公称总压力（kN）为：250、500、630、1000、

1600、2500、4000、6300、10000、16000、17000、20000、22000、25000、30000、40000、56000 和 63000。

工作液的压力：水压一般为 12MPa，油压一般为 12.5MPa、16MPa、20MPa 和 32MPa。

2.2.3 基本结构

2.2.3.1 模型制品平板硫化机

如图 2-11 所示为蒸汽加热的柱式双层平板硫化机。这种平板硫化机属下缸式，四根立柱 9 及立柱上的螺母将上横梁 10 与机座 1 连接成一个稳固的机架，在下部机座 1 内装入工作缸 2，两者之间构成的空腔为油槽。工作缸内有柱塞 3，缸上方的凹槽内装有带密封圈托 4 的密封圈 5，并用法兰盘 6 压紧，柱塞上方与平台连接。在平台上有下加热平板 8，热平板内钻有孔道可通入蒸汽加热。上层加热平板用螺钉固定在不动的上横梁上。

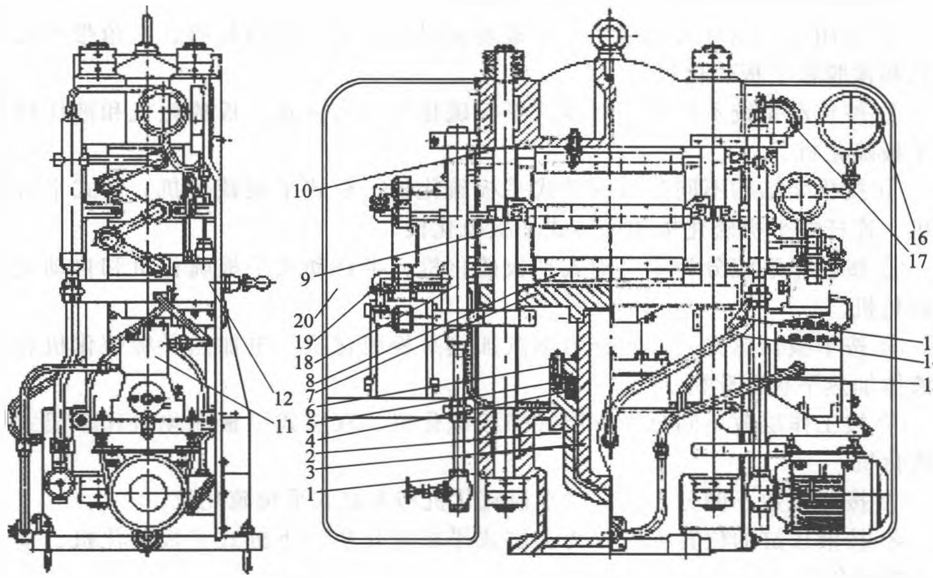


图 2-11 蒸汽加热的柱式双层平板硫化机

1—机座；2—工作缸；3—柱塞；4—密封圈托；5—密封圈；6—法兰盘；7—可动平台；8—下加热平板；9—立柱；10—上横梁；11—油泵；12—配压器（控制阀）；13—来油管；14—工作缸进、出油管；15—回油管；16—油压力表；17—蒸汽压力表；18—集汽管；19—蒸汽管；20—隔热机罩

为了隔热，在下加热平板 8 与下部平台及上加热平板与上横梁 10 之间放有隔热的石棉垫。立柱上装有热平板升降限制器，中层加热平板可以在一定的范围内升降。此机台为油压传动，通过油泵 11 的作用将一定压力的油通过油管送入

工作缸使柱塞托着平台上升，达到对制品加压的目的。当油从缸内通过工作缸进、出油管14排出时，可借助平台柱塞等的自重下降。若使用水压传动，则以压力水代替压力油。

油压力表16显示油压，蒸汽压力表17显示蒸气压。为了不妨碍中、下加热平板的升降，蒸汽管路均用活络管件连接。也有采用伸缩式连接器、橡胶管、软铜管或软金属编织管连接的，不管哪种连接方式其主要要求是连接管路的各管件间转动灵活，密封良好，不阻碍热平板的升降。

平板硫化机的动力装置及加热管道外面装有隔热机罩20，以减少热量损失并使操作安全。

如图2-12所示为框式四层平板硫化机，其整体结构及传动与柱式平板硫化机相类似，其区别仅是此机用两副钢制的框板4通过螺钉5与上部不动横梁及下部工作缸1连接，组成稳固的机架。

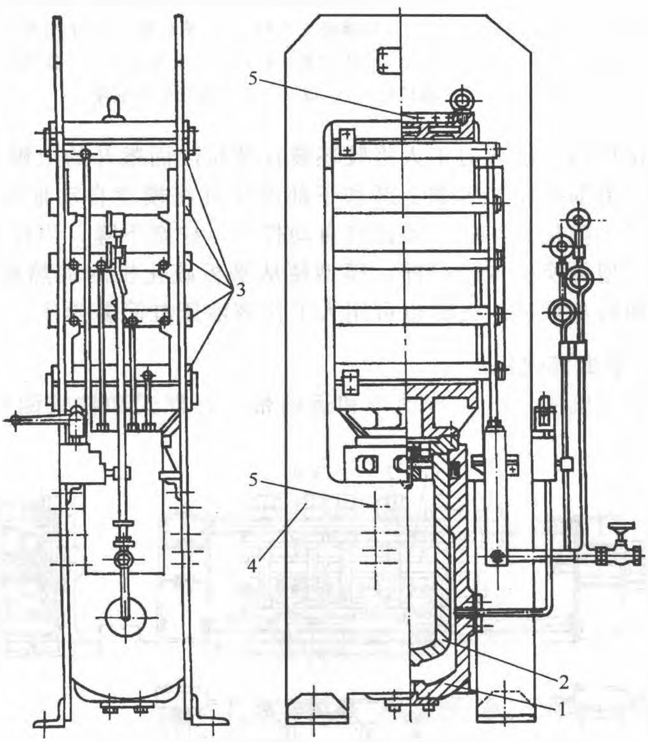


图2-12　框式四层平板硫化机

1—工作缸；2—柱塞；3—加热平板；4—框板；5—螺钉

如图2-13所示是250/600×600装有抽出式模型的双层液压电热平板硫化机。这种平板硫化机可两面进行操作，上模固定在上面的热板上，下模固定在一个活动平板上，称为下模盒，下模盒可沿着轨道在液压缸向前移出至工作台或从

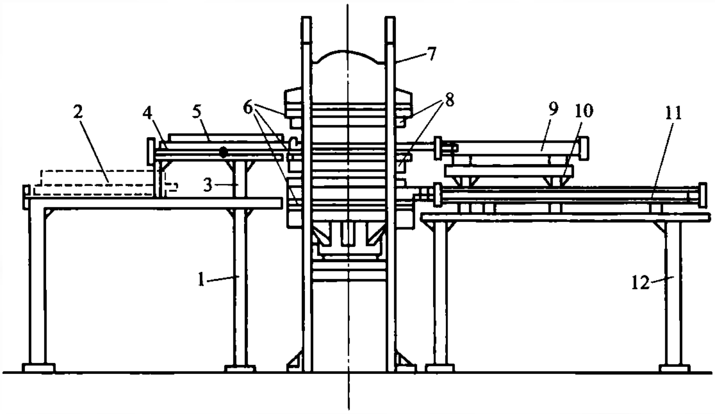


图 2-13　250/600×600 装有抽出式模型的双层液压电热平板硫化机

1—下层换模工作台；2—下模；3—上层换模工作台；4—抽动板；5—上层模型的下模；6—加热板；7—机架（框板）；8—固定在加热板上的上模；9,11—换模装置的上部和下部液压缸；10,12—上、下液压缸的底架

工作台移入硫化机内。硫化时工人将胶坯装在被拉出而敞开的上模层的下模盒和下模 2 内，然后借助换模装置的上部和下部液压缸将模盒自动地移入硫化机中，并开始硫化进程。硫化完毕后，硫化机自动打开，柱塞下降，当柱塞下降至一定位置时，触动模型更换机构的推杆，模型便从平板硫化机的加热板中自动拉出，模型敞开以便卸料及重装。有时也可用人工代替液压缸简易操作。

2.2.3.2　平带平板硫化机

平带平板硫化机用于硫化传动带和运输带，有框式和柱式两种。如图 2-14

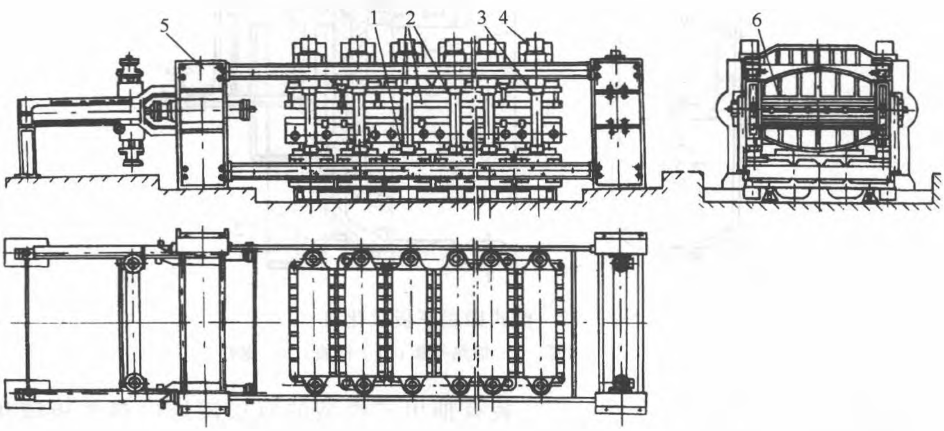


图 2-14　柱式双层平带平板硫化机

1—柱塞；2—加热平板；3—立柱；4—上横梁；5—伸张装置；6—夹持装置

所示为柱式双层平板硫化机。

大型的平带平板硫化机其基本结构与前面介绍的小型平板硫化机类同，只是热板规格比较大，上横梁 4 与下横梁由几个铸铁件组成，并与上、下加热平板 2 连接成一个组合件，并由若干对立柱把上、下横梁连接成牢靠的机架。热板内也钻有通蒸汽的孔道，当热板长度较大时，为了使其温度均匀，可以分成几段通入蒸汽。因为被硫化的平带很长，需要分段硫化，为了避免平带各分段交接处由于两次硫化而产生过硫，在热板的两端离板边有 200～300mm 处另钻有孔道，通入冷却水以降低这段热板的温度，使放在该处的平带不会发生过硫。硫化平带时需保证平带有一定的厚度和宽度，所以平带两边放有垫铁。为了使平带受一定压力而使各胶布层压合粘牢，垫铁的厚度比平带半成品薄 25%～30%，最好设有垫铁调整装置，可以保持垫铁的正确位置。

平带平板硫化机设有伸张夹持装置，用在硫化前对平带进行预先伸张，这样可以使硫化好的平带在工作过程中帘线受力均匀，并且不会产生迅速的伸张。

对于热缩性织物（如尼龙等）平带，应采用拉伸状态下的后冷却工艺和装置，否则平带在使用过程中将迅速伸长。

为了提高平带平板硫化机的生产能力，可采用微波预热装置。平带在进入硫化前要均匀受热到 100℃左右，从而缩短平带在硫化机中的升温时间，使生产能力提高约一倍。

2.2.3.3 V 带平板硫化机

V 带为无接头的环形带，为了硫化时便于装卸，故其框架多为颚式，如图 2-15 所示。颚式平板硫化机除框架有一面敞口外，其基本结构与硫化平带的平板硫化机相似。

V 带平板硫化机主机的两边装有带沟槽辊的伸张装置 6，以便在硫化前对 V 带进行预伸张，并在上、下加热平板间装有可以更换的硫化模板 3，以控制硫化后成品的断面规格。当改变制品规格时，模板及带沟槽的伸张辊可以更换。利用工作缸 1 内的液压使柱塞 2 上升。当硫化完毕讯响器 8 即发出信号，热板温度用蒸汽压力表控制，工作液压力可以从液压表 9 中看到。每次硫化前，通过电控制箱 5 操纵带动伸张装置 6 的电机，使半成品预伸张以达到制品伸张均匀的目的。

2.2.4 主要零部件

(1) 柱塞与工作缸 柱塞与工作缸是平板硫化机的主要部件之一，它们与密封装置、压紧法兰盘等组成了传递压能的部件，如图 2-16 所示，将液体的压能转变成带动平台或可动横梁运动的动能。由外界的能源（如水泵或油泵）向液压缸注入不同压力的液体（由低压至高压）。液压缸内的柱塞在液压的作用下做轴向运动。

柱塞与液压缸通常用如图 2-17 所示的两种组合形式，即带单作用式柱塞的液压缸和带活塞的液压缸。第一种形式主要用于下缸式平板硫化机，第二种形式

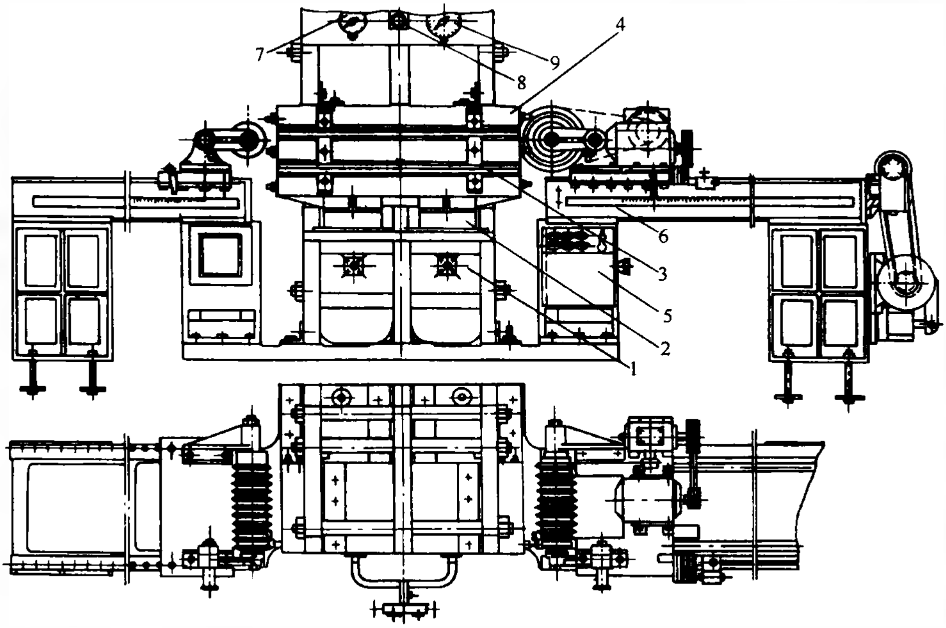


图 2-15 V 带平板硫化机

1—工作缸；2—柱塞；3—硫化模板；4—上加热平板；5—电控箱；6—伸张装置；7—蒸汽压力表；8—讯响器；9—液压表

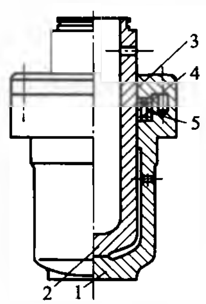


图 2-16 柱塞与液压缸的组合装置

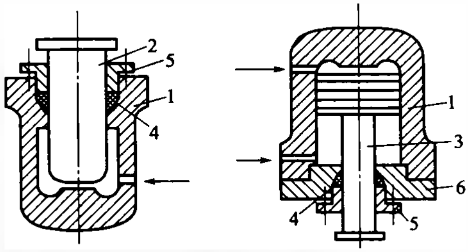
1—液压缸；2—柱塞；3—法兰盘；4—密封圈托；5—密封圈

则适用于上缸式平板硫化机。

(2) 加热平板 加热平板为平板硫化机的重要部件之一，在硫化时作为加压、加热制品和模型之用，热板温度分布是否均匀直接影响被硫化制品的质量。

① 蒸汽加热平板 如图 2-18 所示为蒸汽加热平板。

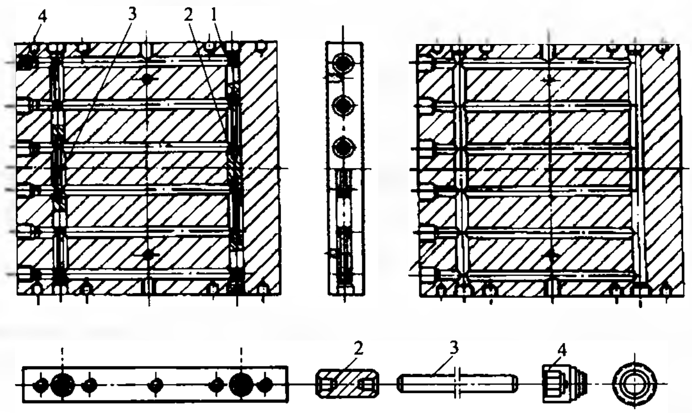
为了通入蒸汽使平板加热，在加热平板 1 内部钻上一排彼此距离相等的横向孔道，在排孔两端各钻一个孔道与横向排孔相通。如图 2-18(a) 右图所示，为了



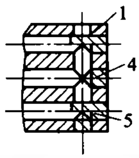
(a) 带单作用柱塞的液压缸　　(b) 带活塞的液压缸

图 2-17　柱塞与液压缸组合形式

1—液压缸；2—柱塞；3—活塞；4—密封圈；5—填料压盖；6—缸盖



(a) 支柱通道塞



(b) 缸口圆柱通道塞

图 2-18　蒸汽加热平板

1—加热平板；2—堵头；3—支柱；4—闷头；5—缺口圆柱

使加热平板内孔道形成一条迂回曲折的管道，可采用几种结构。一种如图 2-18(a) 左图所示，在两蒸汽直孔道内装上一些由堵头 2、支柱 3 组成的不同直径的圆柱体作为通道塞；另一种如图 2-18(b) 所示，在隔一排孔端口焊上一个带缺口的圆柱堵头。

还有一种加热平板如图 2-19 所示，直接用堵头 2 间隔把横向孔道堵上，这样蒸汽可以在蛇形管道内通行，使加热平板受热均匀。用于硫化传动带、运输带或三角带的平板硫化机，由于胶带需分段硫化，所以在加热平板两端需通冷却

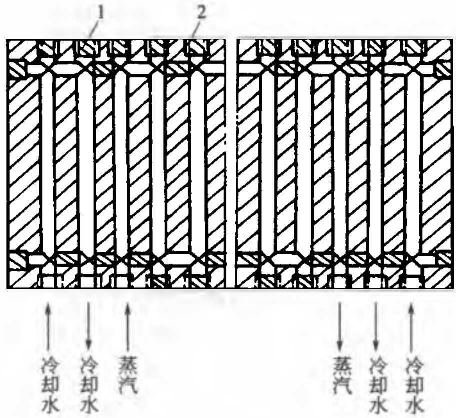


图 2-19 胶带加热平板

1—闷头；2—堵头

水，如图 2-19 所示，以避免胶带在分段处过硫。

② 电热平板 电热平板由原钢板及电热器组成，如图 2-20 所示。这种电热平板是在加热平板 1 内钻有一排等距离的横向孔道，以便装入管形电阻加热器 6，为了安全，装接电线部分装有罩盖。

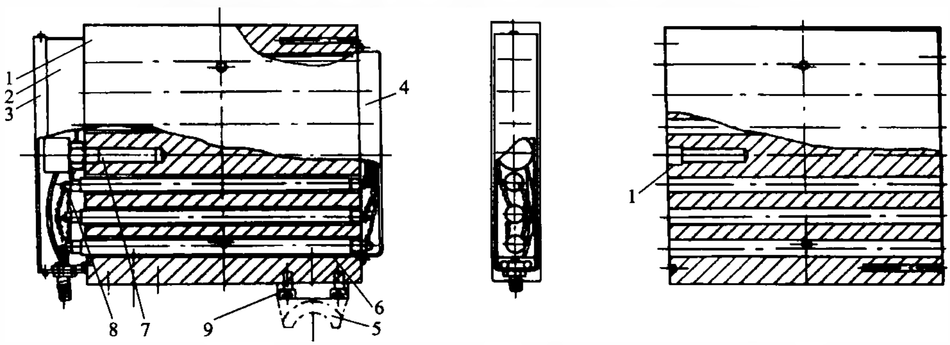


图 2-20 电热平板

1—加热平板；2—罩壳；3—罩盖；4—前盖；5—导架；6—管形电阻加热器；7—温度继电器；8—小瓷珠；9—圆柱头内六角螺钉

图 2-20 中平板内装有温度继电器 7，用于自动控制平板的工作温度。加热平板工作期间，电阻加热器产生的热量使加热平板温度升高，当加热平板的温度升至设定值后，温度继电器的常闭触头开路，接触器线圈失压，触点断开，当加热平板温度低于设定值时，则温度继电器的触点又重复闭合，继电器线圈又受电，触点也随之闭合，电阻加热器又产生热量，由于温度继电器的控制，加热平板能保持一定的工作温度。

也有采用液体加热的方式，例如采用过热水循环加热。这种加热方式与蒸汽加热和电加热比较有如下优点：加热温度分布比较均匀；加热、冷却温度控制较易，附属设备运行维护费用较低；由于热载体循环使用，所以热效率高。但必须增设一套热载体循环系统，在设备投资上比较大。

(3) 夹持伸张装置　夹持伸张装置用于夹持伸张平带，如图 2-21 所示是其结构形式之一。

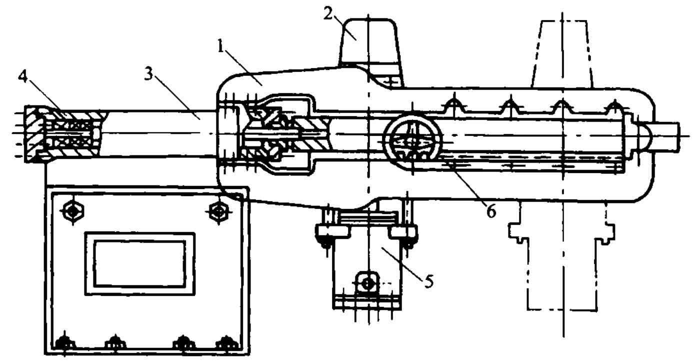


图 2-21　夹持伸张装置

1—伸张托架；2—夹持装置上端液压缸；3—伸张装置液压缸；4—活塞；5—夹持装置下部液压缸；6—导行齿条

伸张夹持装置由伸张装置液压缸 3 和夹持装置上、下液压缸 2 和 5 组成。平带被平板硫化机两头的夹持装置上端液压缸 2 夹紧后，便利用伸张装置两边的伸张装置液压缸 3 内液压使活塞 4 移动，活塞导杆与夹持装置连接，推动夹持装置向右移动。两边伸张导架中央有导行齿条 6，当夹持装置移动时，手轮中部的小齿轮就可沿着导行齿条向前滚动，保证了夹持装置两边平行移动。为了增大夹持平带的夹持面的摩擦力，最好制成有交错的沟纹。平带平板硫化机一般仅在一端装伸张夹持装置，另一端只装夹持装置，当平板较短时可以保证平带硫化前的均匀伸张，如果平板较长时，最好两边都装有伸张夹持装置。

2.2.5 维护保养

做好设备的维护保养工作是保证设备正常运转、提高设备利用率和完好率的重要措施。平板硫化机维护保养的重点是液压系统、热板和加热系统。

(1) 液压系统的维护保养　液压系统的故障多出自油液的质量和清洁程度。油液中的杂质会影响油泵（特别是轴向柱塞泵）的寿命和液压系统的可靠性，故需特别重视。对于新安装的设备，使用 10～15 天后必须更换 1 次油液。这是因为新安装的设备中由于液压系统管路焊接组装时可能会留有焊渣、锈屑等杂物，第二次换油可隔 1 个月后进行，第三次换油隔半年，以后每半年换油 1 次。

每次更换油液时必须仔细清洗油箱，使油箱干净，不得有任何异物。同时检查吸油过滤器是否破损或有棉纱状纤维吸附，必要时更换过滤器。

对于更换出来的油液，必须经过不低于180目的过滤器过滤后方可继续使用。油液推荐使用抗磨液压油，如N32或N68。

液压站油箱通常是密闭的，在加油口装有空气滤清器。在检修保养后切不可破坏其密闭的条件，以免空气中灰尘、杂质进入油箱。平时每周检查油位和油质。液压管路、阀、油缸等为常见泄漏点，其密封件必须根据情况及时更换。

若油泵需检修，检修后必须在吸油口加入清洁的油液作为润滑，以防由于干摩擦而损坏油泵。

(2) 热板的维护保养 合理使用热板对于保证其精度十分重要。首先，模具应放置在热板中部，若放偏会使机器受力不均，可能导致上、下横梁断裂。其次要根据模具的大小及时调整工作液压力。一般模具的尺寸不可小于柱塞的直径，否则，小模具高压力会把热板压变形而损坏。在热板上也不得放置杂物。

(3) 加热系统的维护保养 对于用蒸汽加热的硫化机，应保持蒸汽管路畅通。新安装的设备，由于管路或多或少会有杂质，所以需要每周检查疏水阀是否有异物堵塞而影响排除冷凝水。

对于电加热硫化机，应定期检查（一般为半年1次）控温仪表的准确性。检查电热器接线状况是否良好、电热器是否断路等。对于热板电热器罩壳，在模具进出时，不要与其碰撞，以免使罩壳带电而发生安全事故。

(4) 润滑规则 对于柱式结构平板硫化机，在立柱上每周涂两次高温润滑脂N614。对于框板式或侧板式结构平板硫化机，在滑道处每班加1次机械油N68。

2.2.6 抽真空平板硫化机

在传统的平板硫化机上添设抽真空（排气）装置，能使胶料在硫化中处于负压状态下流动、充满型腔，并在加热、加压下完成硫化。所得成品与用常规平板硫化机制得的产品相比较，前者具有接痕处无氧化表层、熔接更为良好、成品内部不存在气泡、外观没有缺陷等优点，使产品的总体质量得到提高。从工艺操作角度衡量，抽真空平板硫化机的自动化程度也更高，包括开模、脱模及上模翻转等动作都实现了自动化。把这些功能汇集在一起，能使模型制品的劳动生产率大幅度提高，工人劳动强度明显降低。特别是对于体积小、穴数多的产品（典型例子是药用瓶塞）更为适宜。

抽真空平板硫化机结构上与普通的平板硫化机有相似之处，都有柱塞、上下模板、底座、液压油缸、开模顶杆及导轨等，其结构如图2-22所示。

抽真空平板硫化机具有以下特点。

① 模具升降及启闭均通过辅助油缸（图2-22中的部件12）及驱动模板的升

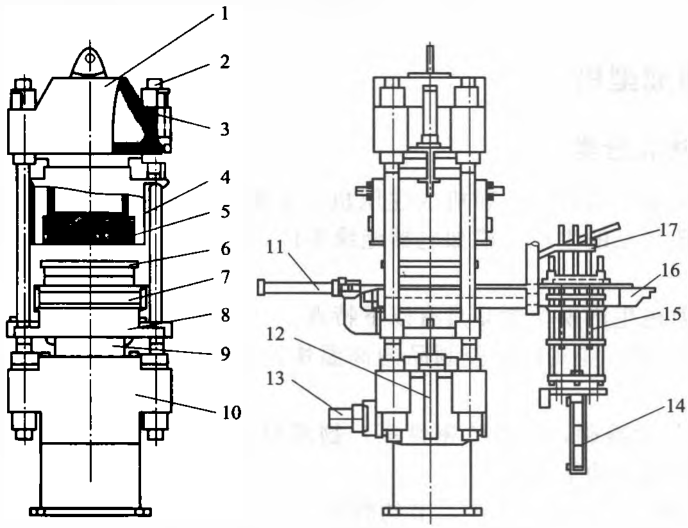


图 2-22 抽真空平板硫化机

1—上横梁；2—立柱；3—真空罩升降缸；4—真空罩；5—上热板；6—上模板；7—下热板；8—平台；9—柱塞；10—底座；11—推模缸；12—辅助油缸；13—充液阀；14—开模油缸；15—开模顶杆；16—导轨；17—开模顶板

降来完成。

② 上、下模板的表面紧贴真空罩 4，而在模板和真空罩之间则设有密封条，以便在抽真空后保持密封。

③ 上、下模板各开有 T 形槽，以便安装夹持模具。

④ 除主机外还配备辅机，主、辅机之间设有导轨，以便开模。开模角度可达 90°，以利于下模板进出，便于装料、取料及清理模具，而不受真空罩的妨碍。更换模具时，也无需将导轨拆下。

进出模的程序是装料完成之后按启动按钮，两侧的提升缸开始下降，上模在下降过程中由原来的翻转状回复到水平状，实现合模。合模完成后，主机的液压缸通过微机控制将模具沿着滑道推到真空室的下方，然后在液压的作用下提升模具，使其进入真空室，接受硫化。硫化结束后，模具下降，离开真空室，然后再沿导轨被送到辅机。此时，两侧的提升缸上升，顶起并翻转上模板，将制品顶出，完成脱模操作。

新型抽真空平板硫化机与常用抽真空平板硫化机相比，具有以下特点：下热板可以升降；可更换不同厚度的硫化模具；上热板位于真空箱内，热板温度均匀，热效率高；真空密封条安置在真空箱闭合表面上，可实现真空箱与下夹板紧密闭合，密封可靠，不易受损，容易更换，硫化模具固定在夹板上，可自动启模，改善操作环境，减轻劳动强度；采用可编程控制器控制，自动化程度高，控

制稳定可靠，安装调试简单方便，放气次数和硫化时间可任意设定等。

2.3 注射成型机

2.3.1 用途和分类

橡胶注射成型机简称注射机或注压机，是橡胶模压制品生产的一项新技术。主要用于模压制品的生产，诸如电器绝缘零件、减震器、密封件、鞋底以及工矿雨鞋等。

采用注射机生产模型制品具有以下特点。

① 简化工序，能实现橡胶制品的高温快速硫化，缩短生产周期，提高生产效率。

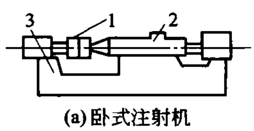
② 制品尺寸准确，胶料致密性高，物理机械性能均匀，质量较高，对厚壁制品的成型硫化尤为适宜。

③ 正品率高，制品毛边少，节约胶料。

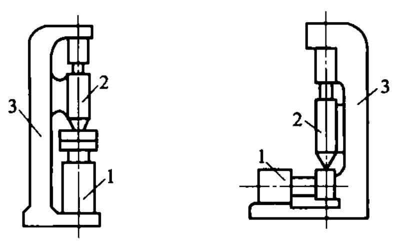
④ 操作简便，劳动强度低，机械化和自动化程度高。

由于注射机及其模具结构较为复杂、投资大、维修保养水平要求较高，多数用于大批量模压制品生产。

近年来注射机发展很快，类型日益增多，按胶料塑化方式分，有柱塞式和螺杆式；按机器的传动方式分，有液压式和机械式；按合模装置的型式分，有直压式、液压机械式和二次动作式；按机台部件的配置分，则有卧式、立式、角式和多模注射机等，其结构如图 2-23 和图 2-24 所示。



(a)卧式注射机

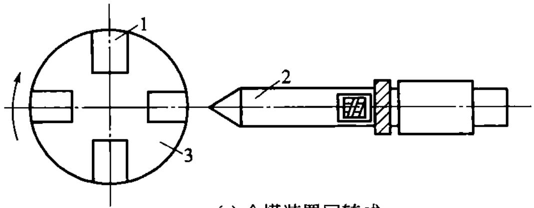


(b)立式注射机　　(c)角式注射机

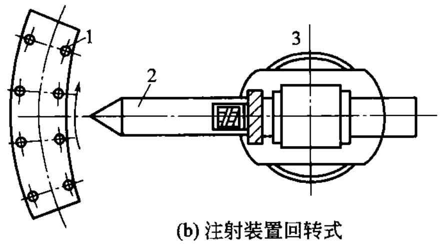
图 2-23　注射机的类型

1—合模装置；2—注射装置；3—机身

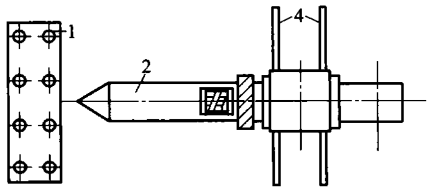
(1) 卧式注射机　卧式注射机的注射装置和合模装置的轴线呈一条直线水平排列，如图 2-23(a) 所示。其机身较矮，操纵和维修方便，有可能实现制品的自



(a) 合模装置回转式



(b) 注射装置回转式



(c) 注射装置沿导轨移动式

图 2-24　多模注射机

1—合模装置；2—注射装置；3—转盘装置；4—导轨

动取出。缺点是模具的安装和嵌件的安放不如立式方便，占地面积也较大。

(2) 立式注射机　立式注射机的注射装置和合模装置的轴线呈一条直线垂直排列，如图 2-23(b) 所示。占地面积较小，模具装卸方便，成型制品的嵌件易于安放。但制品的取出不易实现全自动操作，又因机身较高，所以加料不便，机台的稳定性差，厂房相应也要高些，它仅适用于小型机台。

(3) 角式注射机　角式注射机的注射装置和合模装置的轴线互相呈垂直排列，如图 2-23(c) 所示。其优缺点介于卧式注射机和立式注射机之间。因角式注射机的注射浇口处于两片模型的分型面上，所以特别适用于硫化在中心处不允许留有浇口痕迹的制品。

(4) 多模注射机　多模注射机又称多工位注射机，它的主要特点是充分发挥了注射装置的塑化能力，有利于提高机台的生产率。合模装置的工位数主要由制品的硫化时间决定，一般为 4～12 个工位。最近由于橡胶制品的硫化时间进一步缩短，对于薄壁及小型制品的成型硫化有采用少工位数的倾向。多模注射机的缺点是结构较为复杂，安装与维修不甚方便。常见的形式有合模装置回转式、注射装置回转式和注射装置沿导轨移动式三种，如图 2-24 所示。

2.3.2 规格表示

注射机的规格表示有三种方法：①以机器的最大理论注射容积（cm^3）表示，国内以前多用此法；②以机器所能产生的最大锁模力（kN）表示，它能比较直接地反映机器所能硫化制品的面积大小，但不能直接反映硫化制品体积大小，使用时会感到不够方便，国外有不少厂家采用此法；③以最大理论注射容积（cm^3）×机器所能产生的最大锁模力（kN）表示，如前缀代码字母为 XZL，X 表示橡胶，Z 表示注射，L 表示硫化机。例如 XZL-300×400 则表示注射容积为 $300cm^3$ 及最大锁模力为 400kN 的橡胶注射硫化机。

2.3.3 注射机的结构

2.3.3.1 整体结构

(1) 结构组成 注射机主要由注射装置、合模装置、加热冷却装置、液压传动系统和电气控制系统五个部分组成。注射机的结构如图 2-25 所示。

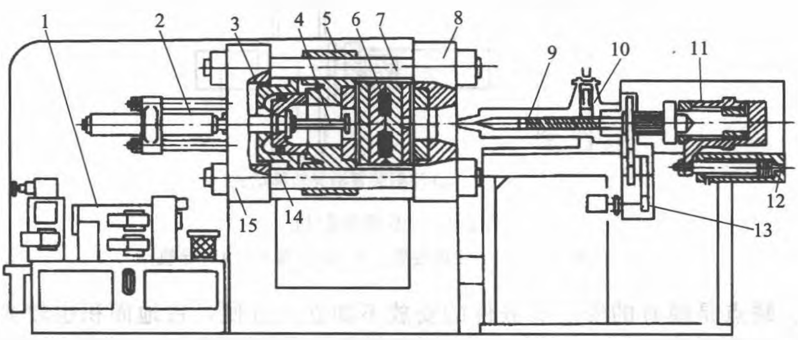


图 2-25 注射机的结构

1—液压传动系统；2—快速移模油缸；3—锁模油缸；4—制品顶出装置；5—活动模板；6—注射模；7—拉杆；8—前固定模板；9—塑化装置；10—加料装置；11—注射油缸；12—整体移动油缸；13—螺杆驱动装置；14—抱闸装置；15—后固定模板

(2) 结构特点 注射装置的作用是将胶料热炼和塑化，使其达到注射所要求的流动状态，并以足够的压力和速度将胶料注入模腔。为此，注射装置一般由塑化装置 9、加料装置 10、螺杆驱动装置 13、注射油缸 11 和整体移动油缸 12 等组成。

合模装置的作用是保证注射模可靠地闭合和实现模具的开闭动作以及取出制品。由于注射过程中进入模腔里的胶料还具有一定的压力，并且在整个硫化过程中，胶料还会产生相当大的膨胀力，这就要求合模装置要具有足够大的锁模力，避免模具被胶料顶开，以保证制品精度。合模装置主要由前固定模板 8、后固定模板 15、活动模板 5，拉杆 7、快速移模油缸 2、锁模油缸 3、制品顶出装置 4 等

组成。

液压传动系统和电气系统的作用是保证注射机按预定的工艺过程和动作程序进行工作。液压传动部分主要由泵、阀、阀板、油箱、冷却器、管道等组成。电气系统则由电动机、电器元件、电控仪表等组成。

加热冷却装置的作用是保证塑化室和模腔中的胶料达到注射和硫化工艺所需的温度条件。为防止胶料在机筒中产生焦烧，一般胶料在塑化室中的温度应较低。通用的加热介质为水和油。加热介质常用电阻丝加热，然后用泵和控制阀进行强制循环。注射模常用电或蒸汽加热。

2.3.3.2 主要零部件

(1) 注射装置

① 注射装置的作用

a. 均匀地加热和塑化胶料，并进行准确的计量加料。

b. 在一定的压力和速度下，把已塑化好的胶料通过喷嘴注入模腔内。

c. 为保证制品的表面平整，内部密实，在注射完毕后，仍需对模腔内的胶料保持一段时间的压力，以防止胶料倒流。

② 对注射装置的要求

a. 经塑化后的胶料在注射前应有均匀的温度和组分。

b. 在许可的范围内，尽量提高塑化能力与注射速度。

③ 结构类型　注射装置通常可分为柱塞式与螺杆式两类

a. 柱塞式注射装置　柱塞式注射装置的主要工作部件是机筒和柱塞。按机筒各部位的作用，可将其划分为加料室和加热室两段。

加料室是指机筒内柱塞往复运动，实现推料和注射所需的空间。由图 2-26 可知，当柱塞推进一次即实现一次注射时，先后经历了推料和注射两个过程。

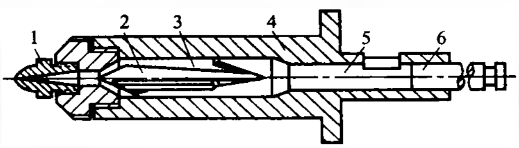


图 2-26　柱塞式注射装置

1—喷嘴；2—分流梭；3—加热室；4—加热料筒；5—加料室；6—注射柱塞

加热室位于机筒的前半部，它是加热胶料并实现物态变化的重要区域。加热室应有足够的容积，以保证胶料在加热室内有充分的停留时间。

加热室中普遍采用了各种形式的分流梭结构，它能增加加热面积，减少料层厚度，提高塑化能力和混合胶料的均匀度。

如图 2-27 所示为柱塞式注射机的分流梭结构，其形状似鱼雷，故又称鱼雷体。它的周围和加热料筒的内壁形成匀称分布的浅流道，料筒的热量可以靠分流

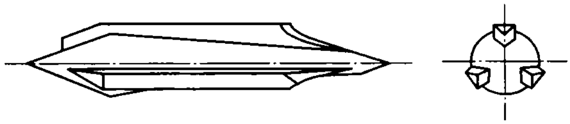


图 2-27 分流梭

梭上的数根筋传入，从而使分流梭也得到加热。

柱塞如图 2-28 所示，它是一个光洁度和硬度都比较高的圆柱体。其头部做成圆锥形的内凹面，以免胶料被挤入柱塞和料筒间的配合间隙。柱塞和料筒间的配合应以柱塞能自由地往复运动，又不致漏入胶料为原则。柱塞行程终了时，柱塞端部与分流梭之间应保持合适的距离。如果靠得太近，会增加分流梭的磨损，甚至有可能顶坏分流梭，而且对拆洗分流梭也不太方便，其间距应大于柱塞直径的一半。

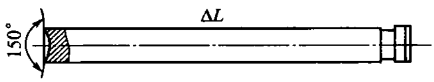


图 2-28 柱塞

b. 螺杆式注射装置 螺杆式注射装置如图 2-29 所示，它的主要工作部件是螺杆 6、机筒 5 和喷嘴 8。

ⓐ 注射机螺杆的特征与结构 注射机的螺杆与挤出机的螺杆相比，具有下

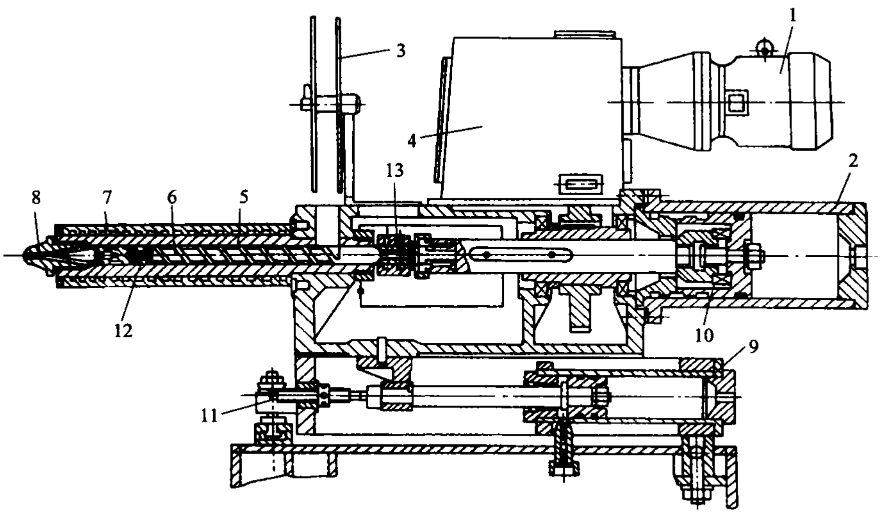


图 2-29 螺杆式注射装置

1—电机；2—注射油缸；3—胶片盘；4—传动装置；5—机筒；6—螺杆；7—加热套；8—喷嘴；9—注射座移动油缸；10—止推轴承；11—限位螺栓；12—螺杆冷却水管；13—螺杆冷却水接头

列特点：长径比大，一般为 8～12，而压缩比较小，且要求并不严格，其值常小于 1.3，有时甚至可取为 1。挤出段螺槽略深于挤出机螺杆的螺槽。加料段较长，而挤出段则又较短；螺杆的头部为尖头，并带有特殊结构。

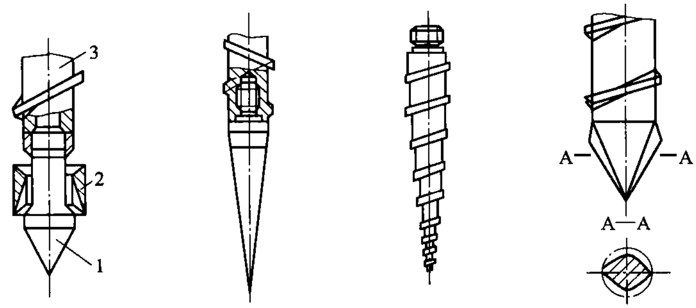
注射机的螺杆常用单头或多头等距变深螺纹，在实际使用中，注射机螺杆参数的选择，并没有像挤出机那样严格，因为它可以通过调整注射工艺参数来适应不同的加工条件。如图 2-30 所示为典型的几种螺杆结构。



(a) 双头螺纹型　(b) 复合螺纹型　(c) 单头螺纹型

图 2-30 典型的几种螺杆结构

如图 2-31 所示为四种螺杆头部的形式。螺杆的头部做成锥形较为理想，这有利于在注射时排净胶料，避免胶料产生滞料和焦烧。



(a) 带有止逆阀的圆锥形头部 1—螺杆头部；2—止逆环；3—螺杆　(b) 光滑的长圆锥形头部　(c) 带有圆锥形螺纹的头部　(d) 带有突棱的圆锥形头部

图 2-31 四种螺杆头部结构

ⓑ 机筒结构　机筒既是胶料的预热室，又是胶料的塑化室。通常的机筒分为两段或三段加热，而在加料口附近则应冷却。如图 2-32 所示为由锻钢或厚壁无缝钢管制造的机筒，其上常开设有螺旋状流道。这种结构制造方便，传热面积大，目前常为工厂所采用。

机筒的加热多采用液体加热，加热介质多数为水，当需要较高的预塑温度

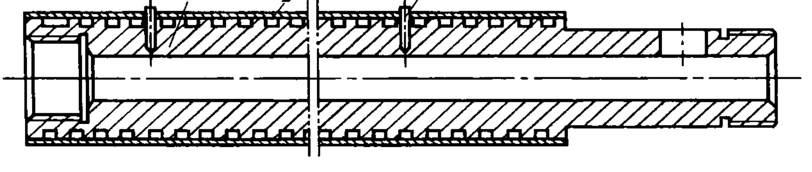


图 2-32 带螺旋流道的锻造机筒

1—机筒；2—外壳；3—测温管

时，也可采用油或联苯等其他热载体。热载体由在机台上设置的单独强制循环系统进行控制。由于液体加热冷却系统通常具有温控简单准确、加热均匀稳定、热效率高等特点，目前已被多数橡胶注射机所采用。

ⓒ 喷嘴　喷嘴是注射机的重要零部件之一，它应有合理的结构和几何尺寸，足够的强度和硬度。喷嘴的流道内壁应光滑无死角，并便于清理和更换。

喷嘴的尺寸对注射工艺有显著的影响，喷嘴的孔径与注射温度、硫化时间、注射时间的关系可参考图 2-33 和图 2-34。由图可见，随着喷嘴孔径的增加，注射时间缩短，而硫化时间却增加，并且注射温度也随之下降。

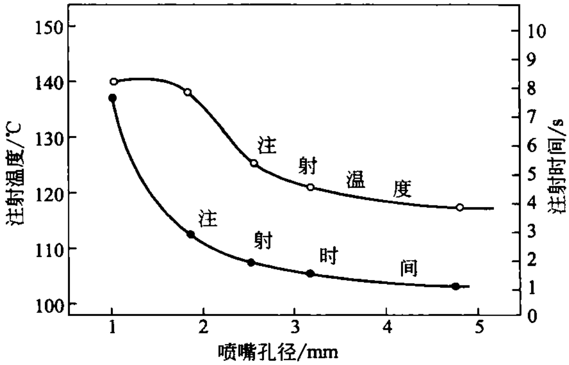


图 2-33　喷嘴孔径和注射时间、注射温度的关系

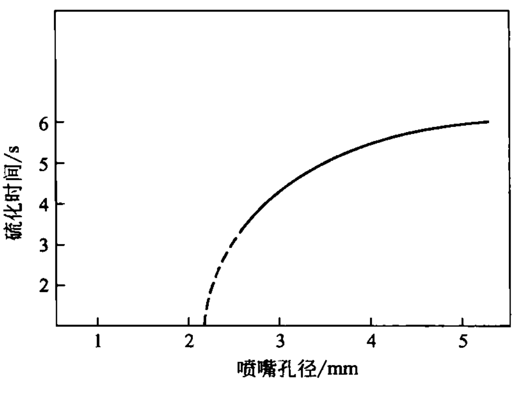


图 2-34　喷嘴孔径与硫化时间的关系

喷嘴流道出口处孔径为 2～10mm，据多年经验认为 2～6mm 较好，流道出口处的长为 3～12mm。

喷嘴的流道形状有圆筒形、正锥形、倒锥形以及组合形等。喷嘴的材质多为 38CrMoAlA。

目前较为常见的喷嘴有自由流动的喷嘴和带有强制开闭阀的喷嘴两类。自由

流动的喷嘴的结构类型如图 2-35 所示。这类喷嘴的结构简单，广泛用于加工高黏度的混炼胶的注射装置中。

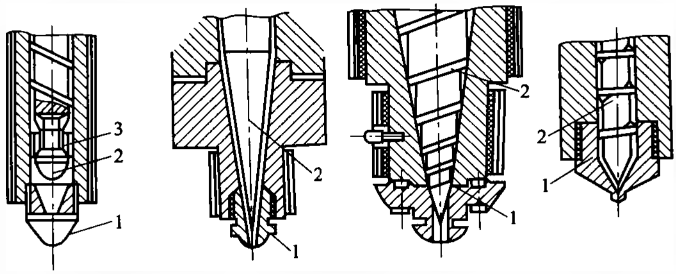


图 2-35　自由流动的喷嘴的结构类型

1—喷嘴；2—螺杆头；3—止逆环

为了防止从模具传来的热量而使胶料焦烧，对注射容积大或加长机筒的注射机，喷嘴往往采用单独的温控系统（图 2-36）。它对模具温度较高的场合有显著效果。

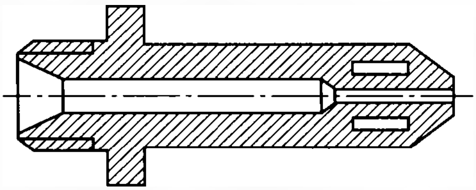


图 2-36　带有单独温控系统的喷嘴

带有强制开闭阀的喷嘴如图 2-37 所示，它多用于多工位注射机和低黏度胶料的注射。它的主要特点是能防止注射完毕后胶料自喷嘴流出。

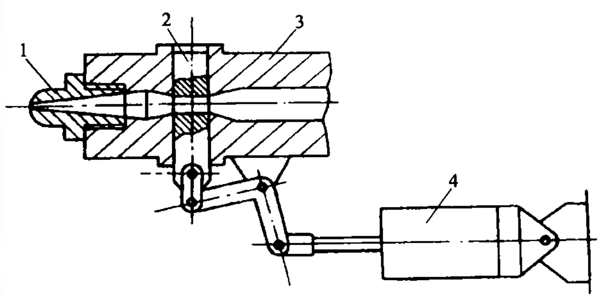


图 2-37　带有强制开闭阀的喷嘴

1—喷嘴；2—开闭阀；3—机筒；4—开闭油缸

ⓓ 螺杆的传动装置　注射机的螺杆传动装置与挤出机的螺杆传动装置相比有如下特点：螺杆的预塑化工作是间歇进行的，因此螺杆驱动装置启动频繁并且带有负载；胶料的预塑状态可以通过各种途径进行调节，因而对螺杆转速的调整

并不要求十分严格；由于注射装置经常做往复运动，故传动装置应力求简单紧凑。

螺杆变速方式可分为无级调速和有级调速两大类。无级调速主要有液压马达、调速电机以及机械无级变速三种；有级调速主要是异步电动机经变速箱传动螺杆的形式。

(2) 合模装置

① 作用及要求　合模装置是注射机最主要的部件之一，它对保证制品质量起着重要的作用。一个比较完善的合模装置应能满足下列三项基本要求。

a. 足够而稳定的锁模力　在注射过程中，为了使胶料充满整个模腔，必须有较高的注射压力。在硫化过程中，胶料又会产生很大的膨胀力。在这两个力的作用下，有可能使模型张开。因此，为了保证制品质量和几何尺寸的准确，并尽可能减少废边，必须在模具分型面的垂直方向上给予足够大的、稳定的锁模力，以防止模具被胶料顶开。

b. 一定的开模行程和模板移动速度　制品硫化后为了便于取出，必须有一定的开模行程。同样为了提高机台的生产效率，应使活动模板具有较快的移动速度。但该速度在整个开闭模的过程中应是连续变换的，为了防止模具和制品由于活动模板的冲击而损坏，一般在开闭模的初期和终期都希望速度慢些。

c. 一定的模板面积和模板间距　为了适应不同形状制品的要求，模板面积和模板间距必须合适。此外，合模装置还应具有必要的附属装置，如制品顶出装置、抽芯装置、模具起吊设备、润滑装置、安全保护装置等。这些装置对实现自动化生产，减轻工人劳动强度，保护机台和人身安全都有一定作用。

② 结构类型　合模装置的种类很多，下面取三种具有代表性的结构进行分析。

a. 直压式合模装置　该装置的液压油缸活塞杆端部直接与动模板连接，依靠油缸内液体的压力实现对模具的锁紧。其特点是当液体压力撤除后，合模力也随之消失。

如图 2-38 所示为典型的直压式合模装置，当压力油自进油口进入中心管 1 时，推动增速油缸 3 快速前移，此时主油缸 4 内腔出现负压，辅助油箱中的油经自吸阀 2 进入主油缸；当模具闭合时，中心管 1 停止供油，此时自吸阀 2 后退，切断主油缸与辅助油箱的通路。同时向主油缸注入高压油，实现高压和大吨位的锁模。当制品硫化结束后，主油缸高压油进油口被自动切换，自吸阀前移，主油缸回油口进压力油实现活动模板快速退回。当活动模板接近终止位置时又转换成慢速，与此同时顶出装置 7 动作顶出制品。

b. 液压机械式合模装置　液压机械式合模装置的原理是：将合模油缸产生的力，经过曲轴连杆机构的扩大作用后，使合模系统承受很大的预紧力，在该预紧力的作用下，两片模型被紧密地贴合。在该机构中，随着曲轴连杆位置的变化，力的扩大率和移模速度也随之变化。由图 2-39 可见，在合模的初始阶段模

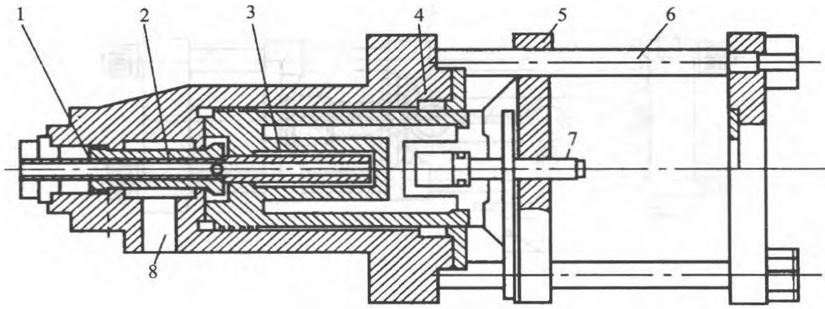


图 2-38 典型的直压式合模装置

1—中心管；2—自吸阀；3—增速油缸（主油缸的活塞）；4—主油缸；5—活动模板；6—拉杆；7—顶出装置；8—自吸口

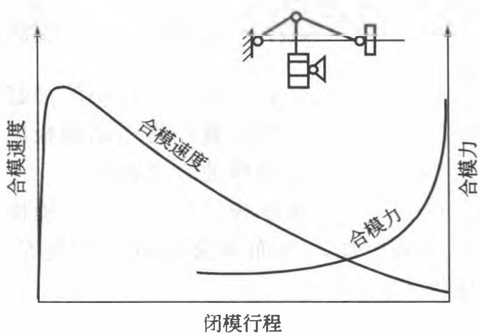


图 2-39 闭模速度、合模力和闭模行程的关系

板移动速度快、力的扩大率小，当模板即将闭合时，速度急骤减小而力的扩大率增加很快。

液压机械式合模装置如图 2-40 所示。它主要由动模板 6、拉杆 7、连杆机构 2、合模油缸 9、顶出装置（1、3）、调模装置 5 以及前、后固定模板 8、10 等组成。当压力油进入合模油缸的上部时，活塞下移，与活塞相连的连杆机构 2 即推着动模板 4 前移，当模具的分型面刚贴合时，连杆机构 2 尚未伸成一线排列，如合模油缸继续升压，迫使连杆机构成为一线排列，此时合模系统因发生弹性变形而产生预紧力，使模具闭紧。

该合模装置的特点是结构简单、外形尺寸小、制造容易，但增力倍数较小(一般为 10 多倍)，多应用在合模力为 100t 以下的小型机器上。

c. 二次动作合模装置　对注射容量为 1000cm^3 以上的大型注射机，它的合模装置由于所需合模力和模板的行程都较大，因此如何减轻机台的重量、缩小机器的外形尺寸的矛盾就显得突出。在液压机械式和直压式的基础上，人们又研制出多种形式的二次动作合模装置。

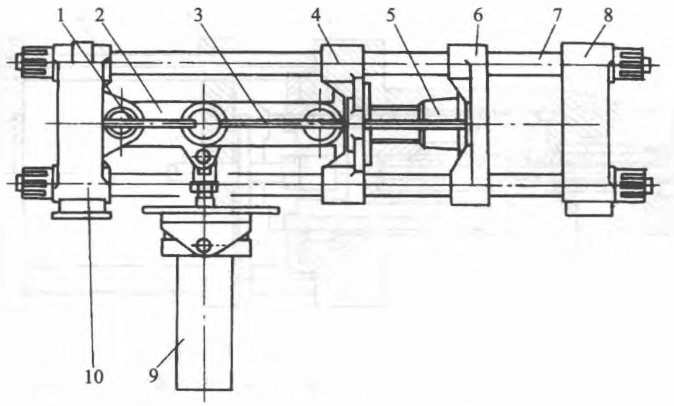


图 2-40 液压机械式合模装置

1—顶杆距离调节螺杆；2—连杆机构；3—顶出杆；4—支撑板；5—调模装置；6—动模板；7—拉杆；8—前固定模板；9—合模油缸；10—后固定模板

二次动作合模装置的共同特点是：利用一个较小的油缸或曲轴机构实现快速闭模，然后运用一套专用机构（如抱闸装置）将活动模板固定，最终获得的大的锁模力靠行程短、直径大、油压高的锁模油缸来提供。

二次动作合模装置具有开闭模速度快、合模力大、锁模可靠等优点，因此在大型注射机中得到了较多的应用。然而该类装置结构复杂，造价较高，在一般中、小型注射机中应用较少。

2.3.4 安全操作与维护保养

2.3.4.1 安全操作

① 检查机器各润滑点的润滑情况，保证良好的润滑状态。

② 检查温控系统的情况是否正常，观察加热温度是否符合要求。

③ 开启油泵检查液压系统的运行状况，检查安全门是否关闭及其动作可靠性。

④ 更换不同厚度的模具，注意调模机构的调节过程，避免压力过大或太小，造成机器的损伤或锁模太松。

⑤ 注意不要发生烫伤事故，工作服、手套穿戴要整齐，操作工具放置要规范。

⑥ 及时按要求填写生产记录和设备运行情况记录，严格交接班制度。

⑦ 保持设备清洁卫生，随时清理杂物。

⑧ 设备较长时间不用，应将各重要零件和轨道涂上黄油，以防生锈。

2.3.4.2 基本操作要求

① 严格遵守设备安全操作规程和维护保养的有关规定。

② 弄清生产工艺条件，按规定进行调节、设定设备运行参数。

③ 注射装置运转前，必须预热，达到设定温度后才能将预塑螺杆转动。

④ 检查所用胶料是否符合要求，严格进行计量加料。

⑤ 合模装置合模前，应先关闭安全门，防止出现伤害事故。

⑥ 开模顶出制品后，应清理余料。

2.3.4.3　维护保养

① 机器应保持清洁，定期及时进行维修，对已经磨损的零件进行修复或更换。

② 应经常检查电动机发热情况，一般不应超过 65℃。

③ 每班换班时应检查各润滑点、冷却水的循环情况是否正常。

④ 应严格注意避免水分和杂质等混入油液中。

⑤ 油箱中应保持一定容量符合要求的工作油，经常检查油面位置，机器初用时应将油箱及滤油器清洗干净，将工作油过滤后注入油箱，3 个月后清理更换新油，以后每隔半年清理更换 1 次。

⑥ 机器试车时，启动油泵后应在空载情况下运转 5min 以上，然后才能进行动作，如工作液表面稍有气泡，应及时检查及拧紧油泵进油管道，防止空气渗入而损坏油泵。

⑦ 每月清理各电器触点，若触点发毛，视情况修复或更换，以保证动作灵敏。保持控制箱内干燥、清洁。

⑧ 经常检查限位开关、阀、润滑系统、电动机、油泵、液压电机、滤油器、油路接头、冷却水管、紧固螺钉等是否有异常情况，以保证正常生产，提高生产效率，延长设备使用寿命。

⑨ 在油泵电机工作情况下，移动模板与固定模板之间不能放置杂物，以免误动作损坏机器及模具。

⑩ 注射喷嘴阻塞时应取下进行清理，严禁用增加注射压力的方法清除阻塞物。

⑪ 胶料内切勿夹着金属或其他硬物进入机筒。

⑫ 预热期间或较长时间不进行注射动作时，应将预塑胶筒和注射胶筒内的胶料清理干净，并将注射座退至终止位置。

2.4　个体硫化机

2.4.1　用途和分类

在轮胎工厂中，个体硫化机用以硫化轮胎外胎、内胎和垫带。外胎个体硫化机的出现，是为了克服硫化罐在硫化轮胎时所存在的加热不均匀、不容易实现完全机械化和自动化作业、辅助时间多、劳动强度大而使用的一种硫化

设备。

个体硫化机在硫化轮胎时温度均匀，质量比较好，生产效率较高。目前，使用个体硫化机除了装胎、取胎尚由人工操作之外，整个硫化周期的运转均可自动控制。这样，减轻了劳动强度，改善了劳动条件。

个体硫化机的分类：按硫化产品不同分为外胎个体硫化机及内胎个体硫化机等；按硫化模型的数量不同分为单模个体硫化机及双模个体硫化机；按模型加热方式不同分为夹套式（硫化模型带蒸汽夹套）及罐式（硫化模型放在蒸汽室内）；按传动机构不同分为电动机械连杆式（凸轮连杆及曲柄连杆）、液压连杆式及气动连杆式。

2.4.2 外胎个体硫化机

外胎个体硫化机是用以硫化外胎的一种专用设备。单模个体硫化机常用以硫化大规格的轮胎，而小规格的轮胎则采用双模个体硫化机硫化。

2.4.2.1 规格表示

硫化外胎的个体硫化机的规格表示方法，主要有以下三种。

① 蒸汽室内径。例如：LG-1050，表示蒸汽室内径为 1050mm 的个体硫化机。

② 以硫化机两侧牵引杆的距离（mm 或 in）表示。例如：45in 单模个体硫化机，表示该硫化机两侧牵引杆的距离为 45in。如果是双模个体硫化机，则用其牵引杆间的距离的一半表示。例如：45in 双模个体硫化机，则表示该硫化机两侧牵引杆的距离为 2×45in。

③ 硫化机加压系统对硫化模型的最大总压力以“吨”表示。

2.4.2.2 结构

外胎普通个体硫化机，不论是单模的还是双模的，其基本结构和传动系统大体相同。现以单模外胎普通个体硫化机为例进行说明，其结构如图 2-41 所示。

单模外胎普通个体硫化机主要由底座 1、蒸汽室（2 和 7）、副横梁 9、横梁 20、楔形调整器 8、安全器 11 以及传动机构、电气控制等部分所组成。

蒸汽室分为上、下两半部，蒸汽室上半部 7 固定在副横梁上，两者之间有楔形调整器 8，可调节模型的预应力或外胎的废边厚度。蒸汽室下半部 2 固定在底座 1 上。上硫化模 6 固定在上半蒸汽室内，下硫化模 5 固定在下半蒸汽室内。蒸汽室的上半部和下半部采用填在下半蒸汽室外缘凹槽里的密封胶垫 4 密封。蒸汽室外面包上隔热材料 3。蒸汽、过热水和冷却水的输入管，冷水、冷凝水的排出管设在下蒸汽室的底部。

硫化机的副横梁 9 用铰链与横梁 20 连接，横梁两端的短轴 19 与左、右摇杆 12 的上端连接，摇杆的下部安装在底座 1 两旁的短轴 18 上，这样摇杆就能以下端的短轴为中心进行转动。硫化进行时，上、下蒸汽室紧密关闭，摇杆呈垂直状

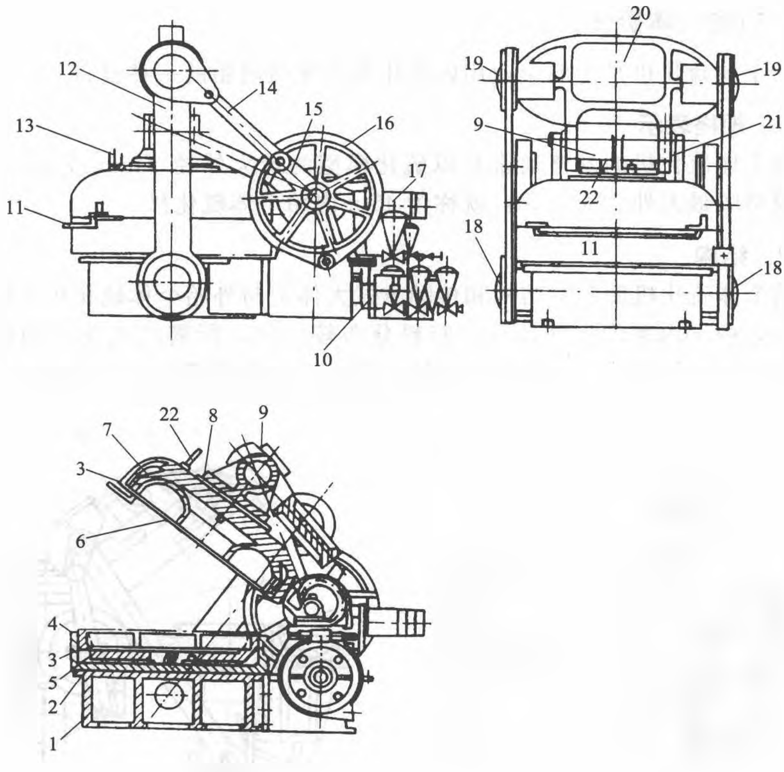


图 2-41　单模外胎普通个体硫化机

1—底座；2—蒸汽室下半部；3—隔热材料；4—密封胶垫；5—下硫化模；6—上硫化模；7—蒸汽室上半部；8—楔形调整器；9—副横梁；10—管路系统；11—安全器；12—摇杆；13—安全阀；14—连杆；15—曲柄；16—大齿轮；17—电动机；18,19—短轴；20—横梁；21—凸轮机构；22—温度计

态，从而产生一定的锁紧力，以防止在硫化期间由于通入蒸汽和过热水所产生的压力顶开硫化模型。

硫化机的安全机构由安全阀 13 和安全器 11 所组成。安全阀安装在上蒸汽室的上方，若通入蒸汽室的蒸汽压力超过额定值时，蒸汽便从阀中自动溢出。安全器装于硫化机的前方，并稍低于上、下蒸汽室的分界面，它能够随着上蒸汽室同时起落。当硫化模型关闭时，安全器的圆杆在往下运动的路线上，如果碰到某些障碍物的微小阻力，例如与手接触时，则由电气开关控制立刻停车或朝反方向转动，这时，上半模型立即停止在原来的位置上或开始上升。

此外，为了防止在具有压力的状态下打开硫化机，在通向蒸汽室和水胎的管路上还设有电接点压力表。当蒸汽室和水胎内存在压力时，电接点压力表的触点立即动作，切断电路，使硫化机无法打开。

2.4.3 内胎个体硫化机

内胎个体硫化机是轮胎企业用以硫化各种规格内胎的一种设备。

2.4.3.1 规格表示

内胎个体硫化机的规格通常是以硫化模型的最大外径（mm 或 in）表示的。如硫化模型的最大外径为 45in，就称为 45in 内胎个体硫化机。

2.4.3.2 结构

内胎个体硫化机的基本结构和传动方式大体上与外胎个体硫化机相同，如图 2-42 所示，由于内胎的胎体较薄，胶料分布较均匀，所需的硫化时间较短，通常只需要几分钟的时间，开闭速度较快，所以大多数采用单模个体硫化机。

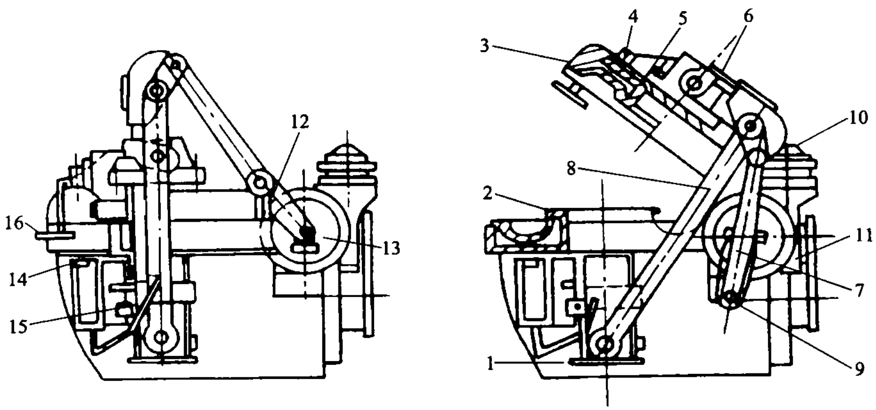


图 2-42 内胎个体硫化机

1—机座；2—下半模型；3—上半模型；4—调节螺丝；5—上盖；6—横梁；7—连杆；8—摇杆：9—曲柄销；10—电动机；11—减速装置；12—曲柄；13—偏心轮；14,15—阀门；16—安全杆

为了保持硫化机硫化模型的温度恒定和减少能量的消耗，硫化模型常常使用夹套式结构。硫化机的上、下两半模型的分型面不设计在同一个平面上，即在下半模型上内径的分开处略比外径的分开处的平面高。目的是使未经硫化的内胎能准确地放进下半模型中，并且在模型关闭时使内胎不致移动，以免压坏内胎。

2.4.4 安全操作与维护保养

2.4.4.1 安全操作

① 硫化机硫化结束开模时，胎内压力必须小于 0.03MPa 时方能开启模型。

② 合模时，当锁模力达到最大值而电源仍未能自动切断时，应紧急停车。

③ 合模时，连杆运行超过死点发生逆转时，应紧急停车。

④ 机器失控产生误动作，危及设备和人身安全时，应紧急停车。

2.4.4.2 维护保养

设备日常维护保养要点如下。

① 保证上、下模口接合面密合，受力均匀。

② 确保凸轮系统及弯臂滑道工作的平稳性。

③ 维护传动系统工作正常。

④ 确保安全装置的灵敏性和可靠性。

2.4.5 外胎定型硫化机

2.4.5.1 用途和分类

外胎定型硫化机是在普通个体硫化机的基础上发展起来的。用胶囊代替了水胎，并且将胶囊直接安装在机台上，成为机器的一个零件，因而实现了在同一机台上可完成装水胎、定型、硫化、拔水胎以及后充气等工序，使轮胎的硫化实现了机械化和自动化，按照预定的程序，借助控制仪器自动进行生产。因此定型硫化机具有生产效率高、劳动强度低、产品质量好等优点，在现代化的轮胎工厂中获得了广泛的应用。

外胎定型硫化机主要用于汽车外胎、飞机外胎、工程外胎及拖拉机外胎等空心轮胎的硫化。

轮胎定型硫化机按采用的胶囊形式分为四种类型。

(1) A 型（或称 AFV 型） 胶囊从轮胎外胎中脱出时，胶囊在推顶器的作用下，往下翻入下模下方的囊筒内。开模方式一般为升降平移型。

(2) B 型（或称 BOM 型） 胶囊从外胎中脱出时，胶囊在中心机构的操纵下，待抽真空收缩后向上拉直。开模方式有升降型、升降平移型和升降翻转型。

(3) AB 型（AVBO 型） 胶囊从外胎中脱出时，胶囊在胶囊操纵机构和囊筒作用下，上半部作翻转而整个胶囊由囊筒向上移动收藏起来。开模方式有升降型和升降翻转型。

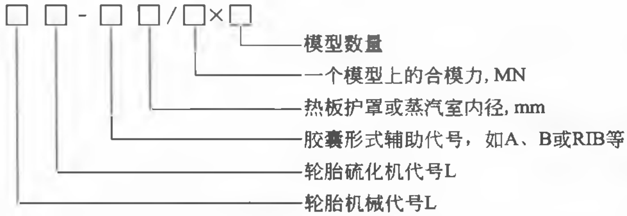
(4) R 型（RIB 型） 为适应子午线轮胎的需要，在 A 型硫化机的基础上，综合 A 型和 B 型硫化机的优点而开发的一种新机型。目的是提高定型时的对中性，解决 A 型定型时对中性差、采用囊筒耗能多的缺点，并使胶囊寿命延长，作业周期缩短。结构型式类似 AB 型，但不需要抽真空，开模方式为升降平移型。

定型硫化机按传动方式分为连杆式定型硫化机和液压式定型硫化机；按加热方法分为罐式定型硫化机、夹套式定型硫化机和热板式定型硫化机；按用途分为普通外胎定型硫化机和子午线外胎定型硫化机；按整体结构又可分为定型硫化机和定型硫化机组。

自动化程度较高的定型硫化机，普通轮胎和子午线轮胎都通用。

2.4.5.2 规格表示

我国轮胎定型硫化机规格型号表示方法常以硫化机的热板护罩或蒸汽室的名义内径、模型数量及一个模型上的合模力表示，胶囊形式作为辅助代号。表示方法的具体表示形式如下。



例如：LL-B1050/1.37×2，表示 B 型轮胎定型硫化机，护罩内径为 1050mm，双模，一个模型上的合模力为 1.37MN。

2.4.5.3 基本结构与传动

轮胎定型硫化机主要由机架、蒸汽室、中心机构、升降机构、装卸胎机构、后充气机构和传动机构等组成。这里简要叙述四种典型结构的定型硫化机。

(1) A 型定型硫化机 A 型定型硫化机主要由升降机构、蒸汽室、中心机构（推顶器及囊筒）、装胎机构、卸胎机构、机架、传动系统、润滑系统、热工管路系统、电气控制系统及后充气装置组成。

如图 2-43 所示是 LL-A1170/1.75×2 型双模定型硫化机。在机座 1 上有下加热板 6，机座与加热板之间用绝热板 5 隔热，上加热板 11 通过上托板 13、调模装置 15 与上横梁 16 连在一起，上加热板与上托板之间，用绝热板 12 隔热。下硫化模 7 和上硫化模 10 夹在上、下加热板之间，并分别用螺栓与上、下热板相连。连杆 3 把曲柄轮 2、上横梁 16 与机座 1 连在一起，组成升降机构，机座 1 的左、右两边装有墙板 14，墙板有特定的轨道，上横梁可以通过滑轮沿轨道运动。

贮囊筒 4 位于机座 1 中，可以通过囊筒升降机构 23 上升或下降，以便更换胶囊。推顶器 17 位于上横梁 16 中，在推顶汽缸 18 的作用下，做垂直上、下的运动。装胎机构与上横梁在一起，可与上横梁一起运动，装胎机构的抓胎器 22 可以通过抓胎汽缸 20 的作用收拢或张开，并在抓胎升降装置 19 的作用下上升或下降。卸胎杆 26 在卸胎汽缸 25 的作用下，可以把硫化好的外胎剥落，掉到卸胎滚道 27 上，用限位辊 29 使其与后充气装置 28 对中，后充气装置作为尼龙外胎的充气冷却之用。硫化机的开闭运动是靠传动装置 30 的作用实现的，安全杆 21 可在发生意外的情况下作紧急停车之用。

(2) B 型定型硫化机 B 型定型硫化机一般由蒸汽室、中心机构（又称胶囊操纵机构）、传动装置（包括升降机构）、装胎机构、卸胎机构、安全装置、润滑系统、管路系统和电气系统等组成。有的硫化机，为了适应尼龙外胎的硫化，其

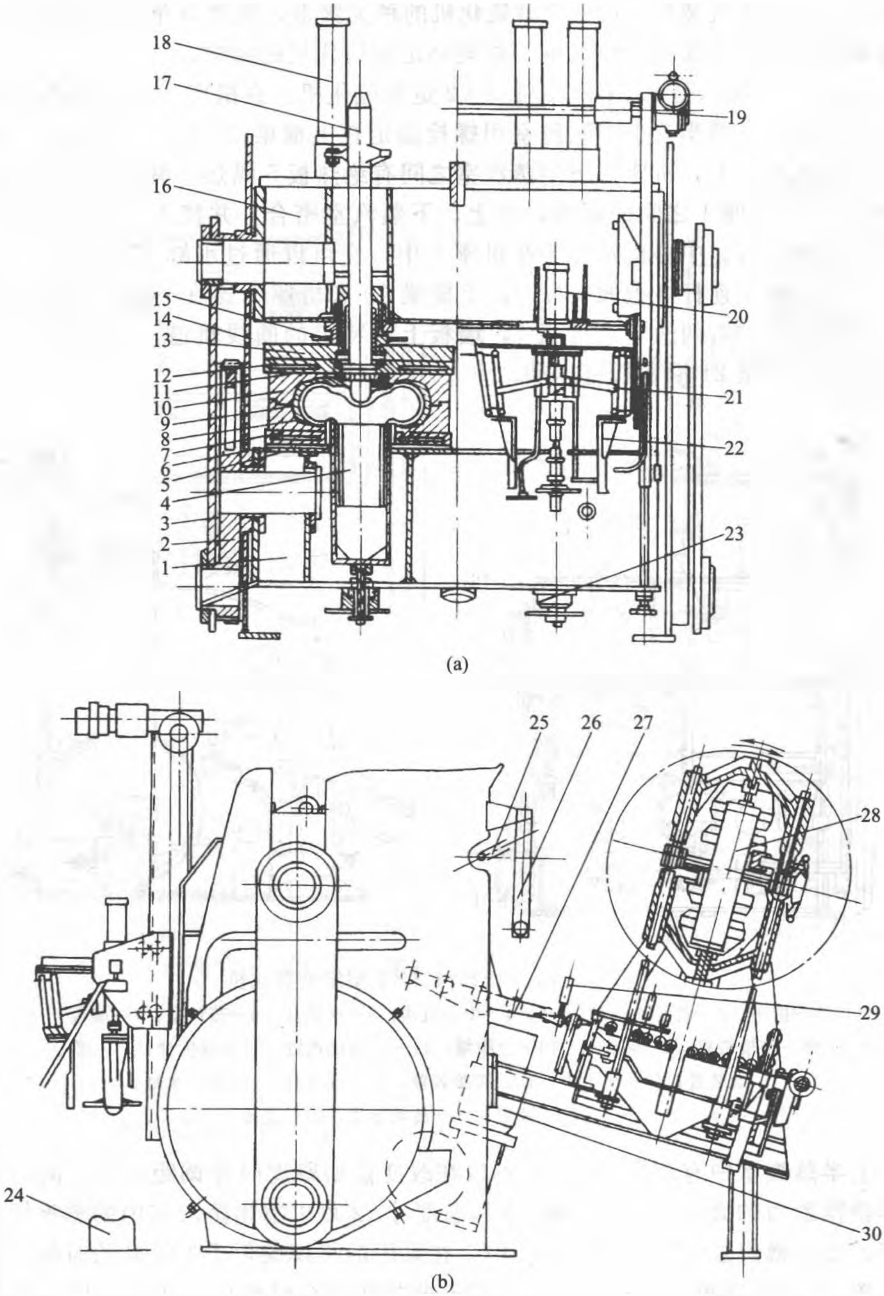


图 2-43 LL-A1170/1.75×2 型双模定型硫化机

1—机座；2—曲柄轮；3—连杆；4—贮囊筒；5—绝热板；6—下加热板；7—下硫化模；8—外胎；9—胶囊；10—上硫化模；11—上加热板；12—绝热板；13—托板；14—墙板；15—调模装置；16—上横梁；17—推顶器；18—推顶汽缸；19—抓胎器升降装置；20—抓胎汽缸；21—安全杆；22—抓胎器；23—囊筒升降机构；24—胎坯存放台；25—卸胎汽缸；26—卸胎杆；27—卸胎滚道；28—后充气装置；29—限位辊；30—传动装置

后部还设有后充气装置。B型定型硫化机的种类繁多，现重点介绍双模B1525型定型硫化机，还将简单介绍其他一些规格定型硫化机的结构。

如图2-44所示是LL-B1525/4.3×2定型硫化机。在机座1上装有蒸汽室6，蒸汽室分上、下两半，上半蒸汽室用螺栓固定在上横梁10上。下半蒸汽室用螺栓固定在机座1上，机座与下半蒸汽室之间有绝热板5隔热。调整垫9可以调整上横梁10与机座1之间的距离，使上、下蒸汽室密合，并使上、下模压紧，获得足够的预紧力。中心机构4装在机座1中，它可以通过水缸17的作用，做垂直上、下运动。连杆3把曲柄轮2、上横梁10和机座1连在一起，组成升降机构。机座的左、右两边装有墙板7，墙板上有特定的曲线轨道，硫化机开闭时，上横梁通过滑滚21沿着轨道运动。

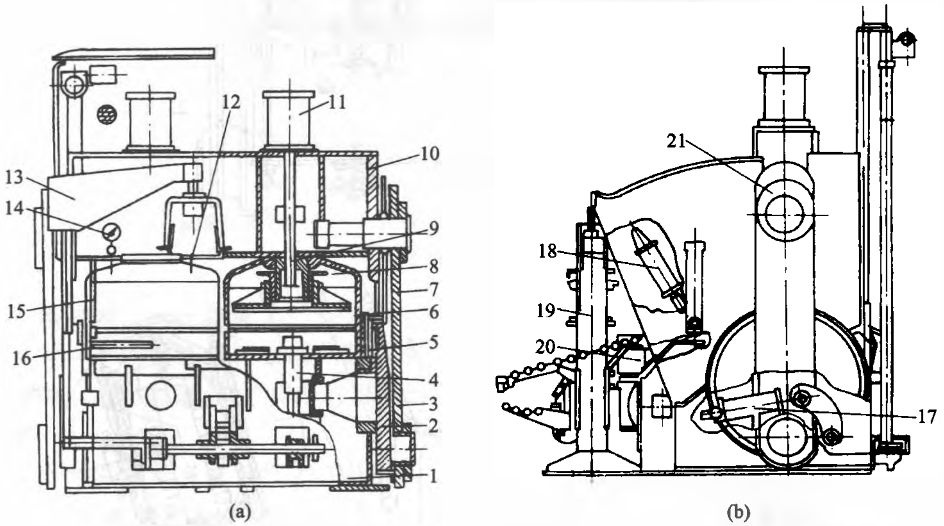


图2-44 LL-B1525/4.3×2型定型硫化机

1—机座；2—曲柄轮；3—连杆；4—中心机构；5—绝热板；6—蒸汽室；7—墙板；8—调模装置；9—调整垫；10—上横梁；11—活络模汽缸；12—温度计；13—装胎装置；14—压力表；15—卸胎装置；16—安全杆；17,18—水缸；19—后充气装置；20—传动装置；21—滑滚

上半蒸汽室中有调模装置8，可以在改变模型厚度时作调距之用，同时也可以调整预紧力的大小。从压力表14和温度计12可以看出蒸汽室内的蒸汽压力和温度。活络模汽缸11在上横梁10中，在采用活络模硫化子午线外胎时使用。装胎装置13连在墙板7和机座1上，用于把胎坯装在模型中，还可以协助完成胎坯的定型。卸胎装置15是一套复杂的杠杆机构，用以取出硫化好的外胎。后充气装置19安装在机器的后部，作为尼龙外胎的充气冷却之用。定型硫化机的开闭运动，是通过传动装置20的作用实现的。安全杆16可以在发生意外的情况下紧急停车。

如图 2-45 所示是 ϕ1400B 型子午线外胎定型硫化机。它的升降机构和 A 型硫化机是相似的，都属于平移型轨迹。国产的 B 型硫化机大多数采用这种结构。

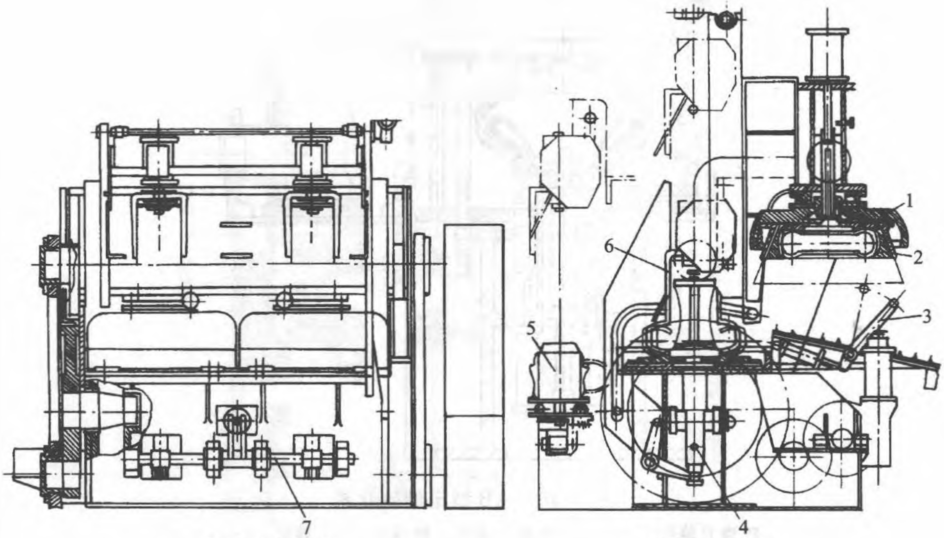


图 2-45　ϕ1400B 型子午线外胎定型硫化机

1—蒸汽室；2—活络模；3—卸胎机构；4—中心机构；5—存胎器；6—装胎机构；7—传动机构

与 B1525 型的中心机构比较，它具有不同的特点。普通的中心机构在脱胎时是外胎留在下模，而上夹盘在胶囊操纵缸的作用下向上运动，把胶囊伸直从外胎中脱出，而本机中心机构在脱胎时，硫化好的外胎留在上模，胶囊在操纵缸的向下作用下，使胶囊从外胎下子口拉出。这种中心机构能更好地配合平移型的运动轨迹，有利于安装活络模和简化卸胎机构。

卸胎机构主要由卸胎滚道、卸胎杆以及推胎装置所组成，当外胎随上模移至滚道上方时，推胎装置把胎推出上模，随后卸胎杆摆入外胎后上方，推胎装置向上收缩时卸胎杆即将外胎剥落至轨道。

(3) AB 型定型硫化机　如图 2-46 所示为 AB 型定型硫化机。此机台介于 A 型与 B 型之间，其特点是胶囊上、下口均有夹持圈固定，下夹持圈是固定不动的，上夹持圈由液压缸活塞杆带动，可在一定距离内升降，在卸胎时胶囊连同夹持圈一起退入胶囊缸中则仍需部分翻转，但比 A 型胶囊的翻转程度少，其装胎和卸胎作业也不能同时进行。此机台中心机构的传动是液压式的。

(4) RIB 轮胎定型硫化机　如图 2-47 所示是 RIB 型定型硫化机。RIB 型轮胎定型硫化机是在综合 A 型、B 型硫化机的基础上发展起来的一种新的机型，A 型硫化机中心机构是用囊筒及两半环夹紧胶囊子口，但胶囊顶端呈自由状态，靠胶囊内充压大小控制其定型。上部用推顶器上的柱塞球鼻将胶囊从硫化好的轮胎

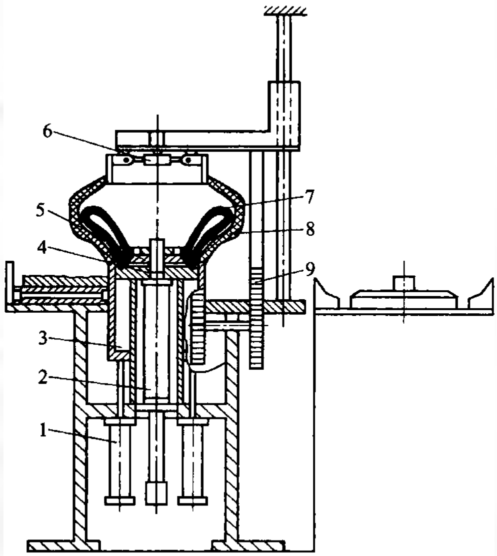


图 2-46 AB型定型硫化机

1—胶囊升降操纵缸；2—胶囊（伸缩）操纵缸；3—囊缸；4—中心杆；5—夹持盘；6—装胎机构；7—胶囊；8—胎坯；9—齿条

压入囊筒内。RIB型硫化机与A型硫化机的主要区别是中心机构在A型基础上增设有一个中心杆，将胶囊从硫化好的轮胎中拉入囊筒，使胶囊上半部翻转藏入囊筒内，以提高胎坯定型时的对中性。与B型硫化机比较，可降低硫化机的总高度。

这种硫化机具有下列主要优点：

① 胶囊使用寿命长，因为RIB型胶囊膨胀时需要的力小，比较容易舒展在生胎内；

② 胶囊顶端由中心杆支撑，可保证生胎定型准确；

③ RIB型胶囊囊筒容积小，不属于被监察的压力容器范围，且可减少热能消耗；

④ 不用抽真空，不用动力水，中心机构（推顶器和中心杆等）采用压缩空气驱动，容易密封，一旦空气泄漏，对硫化机的操作没有什么大的影响，检修方便；

⑤ 横梁上的推顶器结构较A型简单。

(5) 传动系统 传动装置用于升降上蒸汽室和锁紧模型。在定型和硫化时，必须保持传动系统自锁，故采用蜗轮蜗杆减速机，但为了停车准确和更好地自锁，还装有制动器。

在启模和闭模过程中，要求上模型的运动速度是可变的，即在开始翻转横梁时速度要大，而随着模型接近胎坯，速度必须逐渐降低。特别是闭模时，为了避

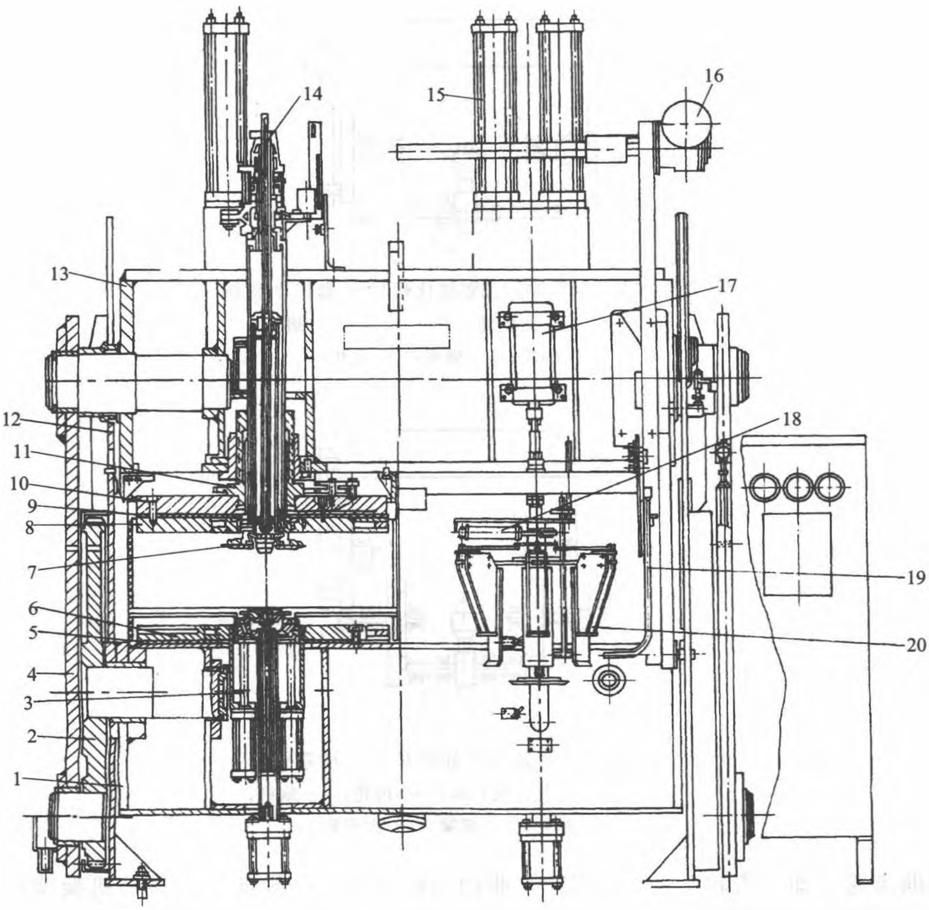


图 2-47 RIB 型轮胎硫化机

1—底座；2—曲柄齿轮；3—中心机构；4—连杆；5,9—隔热板；6—下加热板；7—夹具；8—上加热板；10—托板；11—调模机构；12—墙板；13—横梁；14—推顶器；15—推顶；16—装胎器传动装置；17—活络模驱动汽缸；18—机械手汽缸；19—安全杆；20—机械手

免产生剧烈的撞击，在两个模型接触瞬间，速度最好接近于零。曲柄连杆机构的传动系统最符合上述要求。

传动系统中有单套传动系统和双套传动系统两种，单套传动系统多用于 B 型双模 1400mm 以下的定型硫化机，双套传动系统多用于 1798mm 以上大规格的定型硫化。

如图 2-48 所示是 B 型双模定型硫化机的单套传动系统，它的传动路线是由电机 7、蜗杆 4、蜗轮 5、小齿轮 3、曲柄轮 2、连杆 1 到横梁 6。

如图 2-49 所示是 B 型双模定型硫化机的另一种传动装置，这种传动装置有

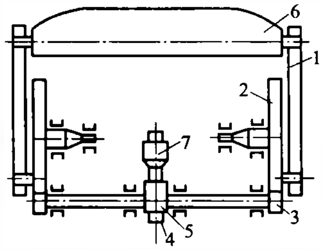


图 2-48　B 型双模定型硫化机的单套传动系统
1—连杆；2—曲柄轮；3—小齿轮；4—蜗杆；
5—蜗轮；6—横梁；7—电机

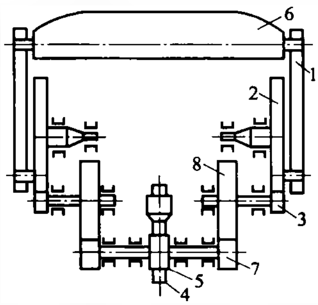


图 2-49　带辅助齿轮的单套传动系统
1—连杆；2—曲柄轮；3,7—小齿轮；4—蜗杆；
5—蜗轮；6—横梁；8—大齿轮

辅助齿轮，即小齿轮 7 和大齿轮 8，曲柄机构只有一个导向轮，另外机架墙板具有横梁滚子水平行驶部分。

如图 2-50 所示是 B 型双模定型硫化机的双套传动系统。其中一套的传动路线是：电机 9、蜗杆 4、蜗轮 5、小齿轮 7、大齿轮 8、小齿轮 3、曲柄轮 2、连杆 1、横梁 6。通过导板实现上蒸汽室的升降运动。另一套的传动路线是：电机 10、蜗轮减速器 11、小齿轮 12、曲柄轮 13、连杆 14、横梁 6。通过杠杆机构实现蒸汽室的前、后翻转。采用双套传动系统，虽然显得复杂些，但可使结构更为紧凑，外形尺寸变小，便于机器搬运，同时机器运转比较平稳。从电能消耗来看，双套传动系统没有引起电能消耗的增大，因为其中一套只装设小功率电机，补偿了启动周期中的电能消耗。

2.4.5.4 安全操作与维护保养

(1) 安全操作

① 预热胶囊模型时，严禁开自动开关。

② 当合模动作正在进行时，严禁人体接触硫化机的运动部件，防止发生事

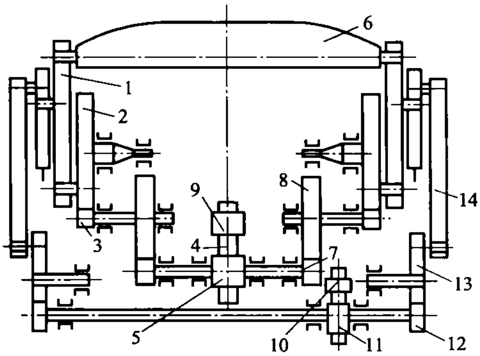


图 2-50 B型双模定型硫化机的双套传动系统

1,14—连杆；2,13—曲柄轮；3,7,12—小齿轮；4—蜗杆；5—蜗轮；6—横梁；8—大齿轮；9,10—电机；11—蜗轮减速器

故，胎号应预先贴在胎坯上，不准进模后再放胎号。

③ 进出缸时要严防机台周围站人，进缸时如发现胎坯上粘有杂物，绝对不准将手、头伸进模内抢抓和观望，出缸时在滑道上不准站人和拿胎。

④ 硫化机动作过程中，遇到低压水断水而不能动作时，必须把开关扳到手动或断电，防止低压水来时无人操作，损坏机械，发生事故。

⑤ 操作人员不准在机械手下行走和站立，防止机械手失灵伤人。

⑥ 当硫化机上横梁在垂直运动区间时，禁止修理和调试主电机的制动装置。

⑦ 调换胶囊时，必须相互呼应配合好，不准随便乱动电钮，防止发生人身事故。

⑧ 发现故障应立即停机处理，检修或调换零件时，应切断电源。修理人员和操作人员要及时联系。

⑨ 硫化机操作人员要随时观察各类仪表。

⑩ 割气孔胶时，要精力集中，防止割伤手。在检查胎坯过程中，用铁针戳胎时防止伤手。

(2) 维护保养

① 开车前的检查

a. 检查各部位连接螺栓有否松动。

b. 检查各部位润滑及安全装置是否正常。

c. 检查各密封部位有否泄漏。

d. 检查动力参数是否符合要求。

② 运行时的维护保养

a. 检查装胎机构运行是否平稳。

b. 检查机构运行程序是否准确。

c. 检查开合模极限是否到位。

d. 检查合模力左右是否一致。

e. 检查电气控制元件是否可靠。

③ 停机后的工作

a. 已停机后切断电源、气源和其他动力源。

b. 清洁机台和清理周围环境。

c. 认真做好交接班工作。

2.4.6 活络模具

当前国内生产子午线轮胎用的硫化模具有两种：活络模（segment mould）和两半模（two half mould）。然而，国内外生产高性能子午线轮胎多采用活络模。在国外，全钢丝子午线轮胎（无论是载重轮胎还是乘用轮胎）都100%使用活络模生产，H级以上乘用轮胎和60系列乘用轮胎也全部使用活络模硫化。近年来不少轮胎厂对S级轮胎也采用活络模生产，有的厂规定断面宽为155mm或以下的轮胎规格才能使用两半模。

目前，活络模加液压定型硫化机是生产高性能子午线轮胎最理想的硫化设备。

(1) 活络模的结构 采用活络模生产子午线轮胎的原因：子午线轮胎的外胎胎坯的外直径大于硫化模型花纹沟底部直径，用两半模型硫化时，容易产生胎冠厚薄不均匀和帘线排列不正；若胎坯外直径小于硫化模型花纹沟底部直径，则会引起胎坯膨胀较大，而导致带束层宽度缩窄，帘线的角度和密度都会有较大的变化。因此，子午线轮胎硫化使用两半模，则不能保证硫化后成品的质量，特别是钢丝载重子午线轮胎，花纹深，胎体硬，硫化了的外胎从两半模中拉出时，容易造成花纹裂口或损坏模具等；而改用胎冠部分可径向分合的几小块的活络模型，便可避免这些问题。

如图2-51所示为B型定型硫化机使用的1200-18钢丝子午线轮胎活络模型的结构。

活络模型主要由上胎侧模12、下胎侧模4、扇形块3拼合成的环及导套7组成。上胎侧模12用螺栓固定在活络模汽缸的连接法兰上，其上面有两根限位杆13，穿过硫化机的上托盘。下胎侧模4用螺栓固定在下蒸汽室上，导套7用螺栓固定在硫化机上托盘上，导套的内圈有数个（与扇形块同数的）具有一定角度的滑动平面，平面上镶有板14，板的外面有耐热、耐压、耐磨的聚四氟乙烯薄板15。在滑动平面的中部，沿上、下方向有T形导槽，扇形块拼合环夹在上、下胎侧模之间，其外围也有数个（与导套对应）具有一定角度的滑动平面，平面上镶有板1，板外面也有聚四氟乙烯薄板15。在滑动平面的中间，沿上、下方向有凸出的一条T形导条与导套上的导槽配合滑动。扇形块的内圈镶有或刻有轮胎花纹，扇形块的上部还用螺钉固定着T形块11，T形块的上沿压在上胎侧模上，以确保扇形块与上胎侧模的适当位置。

(2) 活络模的工作顺序 硫化结束，内、外压力排完之后，活络模汽缸动

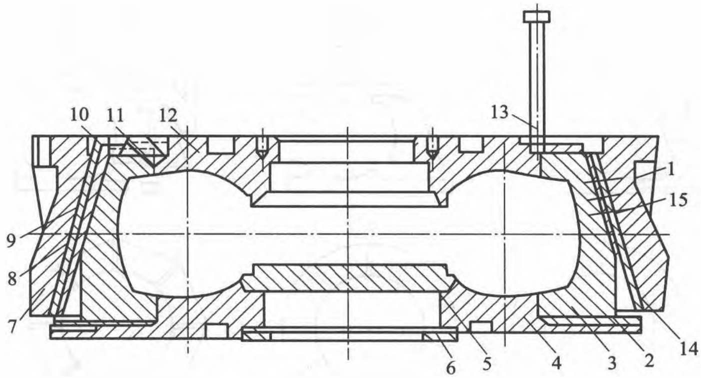


图 2-51　B 型定型硫化机使用的 1200-18 钢丝子午线轮胎活络模型的结构

1,9,10,14—板；2—垫板；3—扇形块；4—下胎侧模；5—下胎圈环；6—定位环；7—导套；8—导条；11—T 形块；12—上胎侧模；13—限位杆；15—聚四氟乙烯薄板

作，活塞下推压住上胎侧模 12，这时硫化机开启，导套 7 随上蒸汽室上升，扇形块 3 在导套 7 的作用下，利用 T 形导条和 T 形导槽的配合关系，在上、下胎侧模之间沿径向向外滑动，以便使外胎在冠部花纹处与扇形块分开，当外胎冠部花纹与扇形块全部脱离，导套升高到一定的高度时，由于限位杆 13 的作用，上胎侧模 12、扇形块 3 一起随上半蒸汽室上升，当蒸汽室升到一定的高度时，活络模汽缸作用，活塞回缩，上胎侧模带动扇形块收拢在导套内，以免卸胎时外胎与扇形块碰撞，上半蒸汽室继续上升直至全开。

在合模时，把胎坯放到下胎侧模 4 上，上胎侧模 12、导套 7、扇形块 3 在上半蒸汽室的带动下，一起往下移动，上半蒸汽室降到一定的高度时，活络模汽缸的活塞下推，使上胎侧模 12 和扇形块 3 下移，直到扇形块的下部碰到下胎侧模时，上胎侧模 12 停止下降，扇形块 3 又夹到上、下胎侧模之间，导套 7 继续下降，迫使扇形块 3 沿径向往里滑动，直到扇形块合拢成环状，活络模构成一个完整的胎模时，硫化机到达闭合极限，停止运动。

(3) 活络模的类型　载重钢丝子午线轮胎的活络模有几种类型，如图 2-52 所示。从图可看出，活络模的扇形模块，分为 8～10 块；模块形状有圆锥面形和斜平面形。活络模结构：Leon Ⅰ型模体上盖是整体结构；Leon Ⅱ型和 PIPELL Ⅰ型模体上盖是分体结构。

(4) 活络模的向心结构　活络模向心机构按其驱动面的形式可分为圆柱面导向式、斜平面导向式和圆锥面导向式。最常用的是后两种，它们结构的不同点在于驱动活络模块径向运动，并施加合模力的中套上滑动面的形式：一个是斜平面；另一个是圆锥面。不论采用哪种形式，向心机构的性能都应具有能满足使用要求，保证产品质量，结构合理，制造、使用和维修方便，价格低等特点。

下面以国产的一种圆锥面活络模向心机构来说明活络模具的组成和运动原

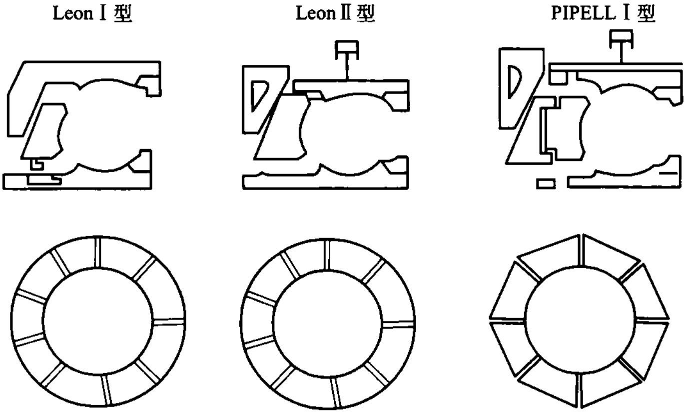


图 2-52 不同类型活络模示意

理，如图 2-53 所示。活络模具一般由壳体和型腔两大部分构成，其中型腔部分由保证轮胎成型的零部件组成，如上所述。壳体由上盖、底座、中套、弓形座等几大部件组成，是用来保证型腔部件做开合运动，从而通过硫化机压出轮胎花纹及胎侧图案的一种向心活络机构，因此又称为向心机构，向心机构就是安装活络模块并使其产生径向收缩运动和施加足够合模力的机构。其开合动作原理如下。

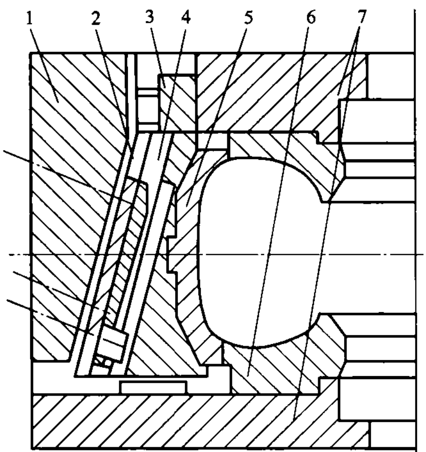


图 2-53 圆锥面导向式活络模的向心机构

1—中套；2—摩擦板；3—弓形座；4—导向块；5—花纹块；6—上下侧板；7—上、下热板

① 开模 与硫化机上辅板相连的中套，随着上辅板的升起，中套通过与内锥面平行安装的导向条、压板来带动弓形座（一般为 8～10 等分）作向外的径向滑动，达到规定行程。由于限位块的作用，弓形座被中套带起，此时处于开模状态。

② 合模 与上述动作相反，中套下落，依靠与弓形座配合的内锥面，促使弓形座内径作向内的径向滑动。当中套下降到底部时，装有花纹块的弓形座合模到位，即花纹块口径只与上、下侧模外径紧密接触，拼合成一个整圆。

斜平面导向式活络模向心机构如图 2-54 所示，是意大利倍耐力公司设计制造的典型结构。其结构主要是由中套、弓形座、底座、上侧板、下侧板、耐磨板、导向条及上热板、下热板组成。与圆锥面导向式活络模向心机构相比，斜平面导向式活络模向心机构主要是把前者驱动每个弓形座一个整体的圆锥面改为若干个独立的小斜平面，导向条和 T 形槽的位置也不同。在向心机构内增加了可以上下运动的上热板，此结构的运动原理与圆锥面导向式向心机构的工作原理基本相似。

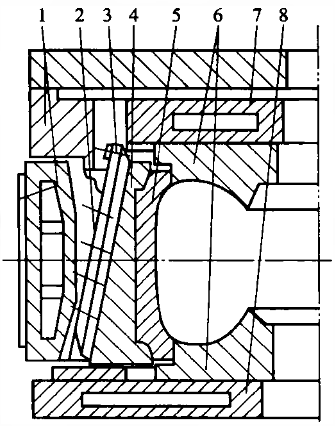


图 2-54 斜平面导向式活络模向心机构

1—中套；2—耐磨板；3—导向条；4—弓形座；5—花纹块；
6—上、下侧板；7—上热板；8—下热板

(5) 活络模的控制管路 全钢丝子午胎的硫化一般使用活络模在轮胎定型硫化机里完成，无论是斜平面式活络模或圆锥面式活络模，都需控制管路来操作模具。下面简单介绍在 B 型硫化机上使用活络模硫化全钢丝载重子午线轮胎时几种模具控制管路对模具和轮胎定型的影响。

轮胎硫化前的定型，直至合模到位，都对轮胎的质量有着决定性的影响。用活络模硫化全钢丝子午线轮胎时，从定型到合模延时和合模到位的每个动作都有特定的要求。

图 2-55 表示活络模在合模定型过程中的几个特殊位置以及在这些位置的受力情况。

如图 2-55(a) 所示是机器在合模过程中活络块伸张接近一次定型状态的生胎。

如图 2-55(b) 所示是机器继续合模直至上模板与定型状态的生胎接触，并

停在二次定型高度位置的状态。

如图 2-55(c) 所示是机器从二次定型高度位置启动，继续合模到活络块与下模板接触并与定型状态的生胎一起被压缩。

如图 2-55(d) 所示是机器继续合模直至活络块和定型状态的生胎一起被机器压缩至预设的合模限位。

图 2-55 中 F_1 表示机构上的模具活络部分的受力，F_2 表示生胎定型对模具活络部分的作用力，这两个力在几个位置上的状态是不同的。

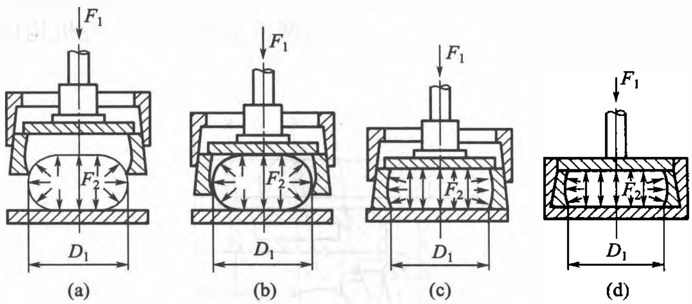


图 2-55 用活络模定型的过程示意

第3章 硫化体系

3.1 硫黄硫化体系

硫黄硫化体系是橡胶工业生产中应用最广泛、历史最长的主要硫化体系。硫黄硫化体系因促进剂与硫黄配比的不同，分为普通硫化体系、半有效硫化体系、有效硫化体系三种。各种硫化体系的促进剂与硫黄用量见表3-1。

表3-1 各种硫化体系的促进剂与硫黄用量

硫化体系	硫黄/质量份	促进剂/质量份
普通硫化体系	2.0～2.4	1.2～0.5
半有效硫化体系	1.0～1.7	2.5～1.2
有效硫化体系	0.4～0.8	5.0～2.0

(1) 普通硫化体系 普通硫化体系又称传统硫化体系，是采用高量硫黄与低量促进剂配合的硫化体系。其硫化胶的多硫交联键高达70%以上，单硫交联键则较少。由于多硫交联键的键能低，稳定性不好，硫化胶的耐热、耐老化性能较差，即使加入大量防老剂也无济于事，但是这种硫化胶的综合物理机械性能较好。

由于使用高量普通硫黄（可溶性硫黄）的胶料易喷霜，在高温下易出现返原，因此，许多橡胶制品逐步使用不溶性硫黄代替（或部分代替）普通硫黄以解决此问题。

在使用不溶性硫黄时应注意以下问题。

① 不溶性硫黄的胶料硫化速率快，门尼焦烧时间缩短，应注意加工过程中的焦烧问题。

② 不溶性硫黄贮存时应避免与碱性材料或能释放出氨的原料如次磺酰胺类促进剂一起放置。

(2) 有效硫化体系 当要求制造在高温条件下不发生硫化返原现象以及具有良好的耐高温、耐老化性能的胶料时，采用有效硫化体系（EV）比较好。所谓有效硫化体系，即采用高量促进剂和低量硫黄的硫化体系，或使用硫黄给予体的体系。有些硫黄给予体既是硫化剂，又是促进剂，例如秋兰姆类促进剂TMTD，只需加氧化锌和硬脂酸便可以进行硫化。

有效硫化体系硫化胶的交联键主要是单硫键，其硫化胶与普通硫化体系的硫化胶相比，前者初期性能较差，但经受热或老化后，物理机械性能保持较好，甚

至有所改善，而后者的物理机械性能急剧下降。

对于要求低蠕变速率、高弹性、低生热以及耐热优良的制品，推荐采用可溶性有效硫化体系。该体系中的促进剂、活化剂和硫黄在橡胶中是完全溶解的，能均匀混合。硫黄配合量为 0.6～0.7 份，氧化锌为 3.5～5 份，不能使用硬脂酸，因为它与氧化锌作用生成难溶的硬脂酸锌。

(3) 半有效硫化体系 半有效硫化体系是介于普通硫化体系和有效硫化体系之间的硫化体系。该体系兼具有效硫化体系和普通硫化体系的优点，即硫化胶的拉伸强度、耐磨性、耐疲劳性接近普通硫化体系，生热和压缩永久变形则接近有效硫化体系，硫化返原和耐老化性能居于两者之间。

3.1.1 硫化剂

在一定条件下，能使橡胶发生硫化（交联）的化学物质统称为硫化剂（或交联剂）。

橡胶用的硫化剂种类很多，常用的有硫黄、硒、碲、含硫化合物、过氧化物、金属氧化物、酯类化合物、胺类化合物、树脂类化合物等。其中，硫黄、硒、碲及含硫化合物均属硫黄硫化剂范畴，主要用于天然橡胶和二烯类通用合成橡胶（丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶）的硫化，低不饱和度的丁基橡胶和某些硫化速率较快的三元乙丙橡胶有时也可使用硫黄硫化，其他非硫黄类硫化剂主要用于饱和程度较大的合成橡胶及特种合成橡胶的硫化。

近年来新发展的氨基甲酸酯硫化体系和马来酰亚胺类硫化剂可用于通用橡胶的高温快速硫化。

从发现硫黄硫化天然橡胶以来至今，硫黄仍是二烯类通用橡胶的主要硫化剂。因为硫黄不仅比其他新型硫化剂价格便宜，而且当硫黄与促进剂、活性剂并用时可使硫化胶获得良好的物理机械性能。所以，普通橡胶制品仍以硫黄硫化为主，而特殊性能的制品，则采用上述特殊的新型硫化剂。

3.1.1.1 硫黄

硫黄是浅黄色或黄色固体物质，硫黄分子是由八个硫原子构成的八元环（S_8），有结晶和无定形两种形态。在自由状态下，硫黄以结晶形态存在，把硫黄加热至熔点（119℃）以上时，则变成液体硫黄，即无定形硫。所以橡胶在硫化时，硫黄是处于无定形状态的。

硫黄是由硫铁矿经煅烧、熔融、冷却、结晶而得。再经不同的加工处理，便可得到不同的硫黄品种。在橡胶工业中使用的硫黄有硫黄粉、不溶性硫黄、胶体硫黄、沉淀硫黄、升华硫黄、脱酸硫黄和不结晶硫黄等。

(1) 硫黄粉 是将硫黄块粉碎筛选而得。其粒子平均直径为 15～20μm，熔点 114～118℃，相对密度 1.96～2.07，是橡胶工业中使用最为广泛的一种硫黄。

(2) 不溶性硫黄 是将硫黄粉加热至沸腾（444.6℃），倾于冷水中急冷而得的透明、无定形链状结构的弹性硫黄。也可将过热硫黄蒸气用惰性气体稀释，喷

在冷水雾中冷却至 90℃以下制得，或将硫黄块溶于氨中立即喷雾干燥获得。因其大部分（65%～95%）不溶于二硫化碳，所以称为不溶性硫黄。由于它具有不溶于橡胶的特点，因此在胶料中不易产生早期硫化和喷硫现象，无损于胶料的黏性，从而可剔除涂浆工艺，节省汽油，清洁环境。在硫化温度下，不溶性硫黄转变为通常的硫黄以发挥它对橡胶的硫化作用。一般用于特别重要的制品，如钢丝轮胎等。

(3) 胶体硫黄　是将硫黄粉或沉降硫黄与分散剂一起在球磨机或胶体磨中研磨而制成的糊状物。其平均粒径为 1～3μm，沉降速度低，分散均匀，主要用于乳胶制品。

(4) 沉淀硫黄　将碱金属或碱土金属的多硫化物用稀酸分解，或将硫代硫酸钠用强酸分解，或将硫化氢与二氧化硫反应均能生成沉淀硫黄。沉淀硫黄能完全溶于二硫化碳，其粒子细，在胶料中的分散性高。适用于制造高级制品、胶布、胶乳薄膜制品等。

(5) 升华硫黄　硫黄块用曲颈蒸馏器干蒸，升华的硫黄在冷却器壁上凝结成黄色结晶粒即为升华硫黄，或将矿石在密闭釜中加热，使硫黄升华而得。纯度较高，通常含有 70%的斜方硫，其余为无定形不溶性硫黄。但含有硫黄蒸气氧化生成的亚硫酸，酸价常在 0.2%～0.4%，能迟延硫化。熔点为 110～113℃。新制升华硫黄易在胶料中结团。

橡胶工业对硫黄的技术要求最主要的是纯度，当杂质含量多时，应适当增加硫黄用量。其次是硫黄的分散程度。但是，过细的硫黄（平均粒径低于 5μm 时），在混炼中反而容易结团，使分散困难。硫黄的酸度不应过大，否则将迟延硫化，并且会与碳酸盐组分作用产生气泡，影响橡胶制品的质量。

硫黄在橡胶中的用量是依据制品的使用要求而决定的，一般在 0.3～4 份。在一般软质橡胶中，硫黄用量一般不超过 3.5 份（以生胶为 100 份计。这里的份是指质量份，以下均同）；在半硬质橡胶中，硫黄用量为 20～30 份，在硬质橡胶中，硫黄用量可高达 30～47 份。

普通硫黄在橡胶中的溶解度随温度的升高而增大，当温度降低时则呈过饱和状态，过量的硫黄会析出胶料，表面形成结晶，这种现象叫做喷硫。硫黄在天然橡胶中的溶解能力以及溶解度和温度的关系如表 3-2 和图 3-1 所示。

表 3-2　硫黄在天然橡胶中的溶解能力

硫黄的质量/(g/100g 橡胶)	溶解温度/℃	析出温度/℃
1.0	20	—
1.5	29	—
2.0	39	—
3.0	54	16
4.0	67	35
5.0	78	58
7.0	97	82

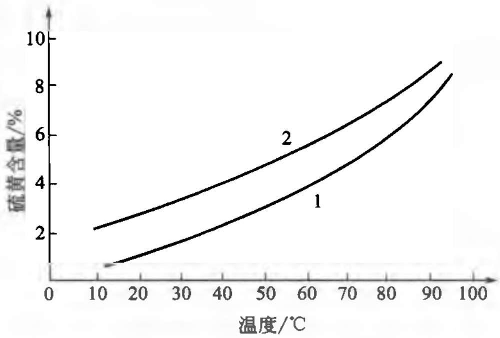


图 3-1 温度对硫黄在天然橡胶中的溶解度及过饱和极限的影响

1—溶解度曲线；2—过饱和溶解量

从图 3-1 可以看出，曲线 1 以下的区域为处于稳定溶解状态的硫黄量，此时，硫黄不会从胶料中析出；曲线 1 和曲线 2 之间的区域为处于过饱和溶解状态（亚稳状态）的硫黄量，此时硫黄极易从胶料中析出；曲线 2 以上的区域为处于不稳定状态的硫黄量，此时硫黄必然从胶料中析出。

当在混炼操作中加入硫黄时，因混炼温度过高或混炼不均匀，硫黄在胶料中或局部胶料中会有较多的溶解。在混炼胶停放时，由于胶料中或局部胶料中的硫黄溶解量超过其在室温下的饱和溶解极限或过饱和溶解极限，就会从胶料中结晶析出，造成喷硫现象。此外，由于硫黄配合量不当或严重欠硫，也会造成制品喷硫。

未硫化胶料的喷硫现象会破坏硫黄在胶料中分布的均匀性，降低胶料表面的黏附力；而制品喷硫，不仅影响制品的外观，也会使制品的耐老化性能下降。

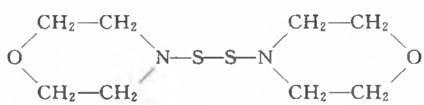
为防止未硫化胶喷硫，硫黄应在尽可能低的温度下混入，在胶料中配用再生胶；加硫黄之前可先加入某些软化剂，并使用槽法炭黑；硫黄和硒并用等均能减少喷硫现象，而采用不溶性硫黄是消除喷硫的最可靠方法。

3.1.1.2 含硫化合物

常用的含硫化合物有二硫化二吗啉（DTDM）、二氯化硫和双（3-乙氧基硅烷丙基）四硫化物（Si-69）。

(1) 二硫化二吗啉（DTDM）

① 化学结构

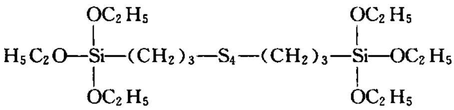


② 性质　灰棕色或白色结晶粉末。相对密度 1.32～1.38。熔点不低于

120℃。溶于乙醇、丙酮、苯、二氯乙炔，不溶于水和脂肪烃。干燥时有着火的危险。燃烧温度 140℃，自燃温度 290℃。粉尘-空气混合物有爆炸危险，燃烧浓度下限为 20.5g/m^3，有毒性。

(2) 双(3-乙氧基硅烷丙基) 四硫化物（Si-69）

① 化学结构



② 性质　淡黄色液体，有特殊臭味，相对密度 1.095，折射率（n_D^{20}）1.4937，闪点高于 100℃，含硫量>22%，溶于醇、丙酮、苯、二甲苯、甲酰胺等有机溶剂，不溶于水。本品无毒、无腐蚀性。

(3) 二氯化硫

① 化学结构　Cl—S—Cl。

② 性质　红棕色液体，有毒。相对密度 1.62。沸点 59℃，64℃便分解，遇水亦分解。

③ 功用及配合　DTDM 可用于轮胎和其他制品。DTDM 单用时硫化速率慢，通常与噻唑、秋兰姆、次磺酰胺并用。它在天然橡胶、异戊橡胶中的用量为 1.0～2.0 份；在丁苯橡胶、丁腈橡胶中的用量为 1.25～1.50 份；在丁基橡胶中的用量为 2.0～2.5 份；在乙丙橡胶中的用量为 0.5～1.5 份。

Si-69 用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中。本品单独使用时效果较差，如果与硫黄/促进剂体系并用则效果显著，它能显著改善硫化胶的抗返原性能和耐疲劳性能，也可与白炭黑（二氧化硅）并用改善补强性能和抗撕裂性能，用于半有效硫化体系效果特别好。

Si-69 还可以用作白炭黑或非金属矿物粉体填料的表面改性剂，经过改性处理后，非补强型填料可变为补强型填料，而补强型填料的补强性能会有明显的提高。

二氯化硫可用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的硫化剂，但不适于氯丁橡胶。能直接加入橡胶及胶乳。特别适用于胶乳及片型橡胶制品。

由于二氯化硫有毒、有硫味并具有刺激性，因此不适用于与食物接触的制品。

二硫化二吗啉粉尘与空气的混合物有爆炸危险，宜避光、密闭贮存，以防分解。

含硫化合物应避免与皮肤和眼部接触。

(4) 硫化胶的结构与性能　表 3-3 为单纯硫黄硫化天然橡胶的分析结果。从表可以看出，单纯硫黄硫化橡胶的效率很低，在硫化初期生成一个交联键需要 53 个硫原子，即使到硫化后期也仍需要 43～44 个硫原子，而在硫化胶结构中却生成了大量的硫环化合物，而且随着硫化时间的延长，硫环化合物的生成量增

多。硫环化合物的大量生成，消耗了相当数量的活性硫，这是造成单纯硫黄硫化橡胶交联效率低的重要原因。

表 3-3 单纯硫黄硫化天然橡胶的分析结果

硫化时间/h	含硫量/%	交联密度 $(1/2Mc)\times10^5$	交联效率 E/%	每个交联键中的平均硫原子数/个	环化物占结合硫的比例/%
2	1.68	1.0	53	10～13	76～77
4	3.46	2.1	53	10～11	79～81
7	5.93	4.2	47	7～6	83～85
24	8.89	7.1	43	2～3	93～95

根据以上分析结果，提出天然橡胶与硫黄作用的结构模型，如图 3-2 所示。

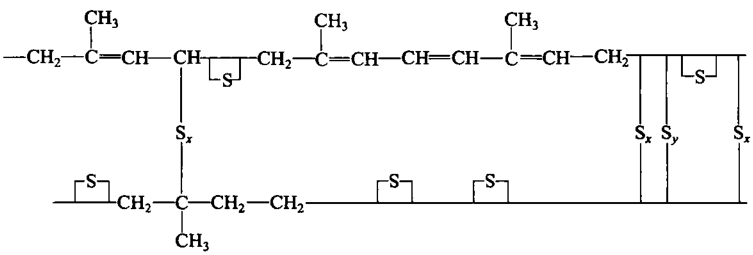


图 3-2 硫黄硫化的天然橡胶硫化胶结构示意

由图 3-2 可知，单纯硫黄硫化胶结构中，有分子间交联（包括邻位交联，即图中相邻的 S_x 和 S_y 交联），也有分子内硫环和共轭三烯结构，而且分子间交联大都是通过多硫键进行的。由于交联横键需要活性硫，内硫环消耗更多的活性硫，邻位交联所起的作用只相当一个交联键，却较多地消耗了活性硫，以及共轭三烯易断裂，断裂后仍需活性硫参加交联，以上种种因素，致使单纯硫黄硫化不仅需要较高的温度以提供 S。开环裂解需要能量，并且需要较长的硫化时间和较多的硫黄用量，同时所得的交联密度还低。因此从工艺角度考虑，单纯硫黄硫化是不理想的。

通过硫化后，虽然有交联键的生成饱和了部分双键，从而有利于改善强度和化学稳定性等，但是由于交联密度不足，交联网状结构的均匀性差（硫黄在橡胶中的分散性较差），致使拉伸强度、定伸应力不足；大量分子内硫环化合物的存在，降低了硫化胶的弹性，易使制品内部生热；交联横键的性质则不利于提高硫化胶的耐热性能。此外产品的游离硫量多，造成制品喷硫，并使制品的耐老化性下降。

单纯硫黄硫化在工艺和硫化胶性能等方面均存在许多缺陷，因而已被淘汰。当前对二烯类橡胶的硫化都采用硫黄/促进剂/活性剂体系。

3.1.2 促进剂

凡能缩短硫化时间，降低硫化温度，减少硫化剂用量，提高和改善硫化胶物理机械性能和化学稳定性的化学物质，统称为硫化促进剂，简称促进剂。

早期，橡胶硫化时采用的促进剂是无机促进剂，主要是钙、镁、铅等金属氧化物，但它们的促进效果与硫化胶性能均不甚理想。80 多年前，开始使用有机促进剂。最初应用的是有机碱，如脂肪胺、环脂胺和杂环胺类化合物以及六亚甲基四胺等。

20 世纪 20 年代初，有机促进剂的发展出现了一个飞跃，先后发现了硫醇基苯并噻唑类促进剂和许多高效有机促进剂。应用有机促进剂可提高橡胶制品的生产效率，降低制品成本，提高和改善制品的物理机械性能及耐老化性能，使厚制品质量均匀，还可改善制品的外观质量并使色泽鲜艳。

3.1.2.1 促进剂的分类

有机促进剂品种繁多，通常可按化学结构、pH 值和硫化速率三种方法进行分类。

(1) 按化学结构分类 按化学结构的不同，促进剂分为噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸盐类、醛胺类和硫脲类八大类。

(2) 按 pH 值分类 按促进剂的酸碱性（指促进剂本身的酸碱性或硫化时促进剂与硫化氢反应后生成物的酸碱性）分为酸性、中性和碱性三类。属于酸性的有噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类；属于中性的有次磺酰胺类和硫脲类；属于碱性的有胍类和醛胺类。

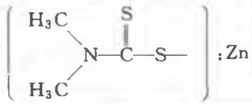
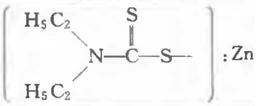
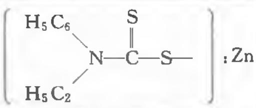
(3) 按硫化速率分类 按促进剂硫化速率的不同，国际上习惯以促进剂 M 为标准。凡在天然橡胶中硫化速率大于促进剂 M 的属于超速或超超速级促进剂；硫化速率低于促进剂 M 的为中速或慢速级促进剂；硫化速率与促进剂 M 相同或相近的为准超速级促进剂。根据上述标准，二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类为超超速级；秋兰姆为超速级；噻唑类和次磺酰胺类为准超速级；胍类为中速级；醛胺类的大部分品种和硫脲类为慢速级。

3.1.2.2 常用促进剂

(1) 二硫代氨基甲酸盐类促进剂 此类为超超速级促进剂。活性温度低，硫化速率很快，交联度高。但易焦烧，平坦性差，硫化操作不当时，易造成欠硫或过硫。适用于快速硫化的薄制品、室温硫化制品、胶乳制品以及丁基橡胶和三元乙丙橡胶的硫黄硫化制品。

此类促进剂中活性最高的是铵盐，其次是钠盐和钾盐，它们都是水溶性促进剂，用于胶乳制品。这三类盐因活性高，抗焦烧性和平坦性差，不宜用于干胶生产。在干胶生产中最常用的是锌盐，常用的二硫代氨基甲酸盐促进剂品种见表 3-4。

表 3-4　常用的二硫代氨基甲酸盐促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性　状
促进剂 PZ(ZDMC)	二甲基二硫代氨基甲酸锌		白色粉末，临界温度约 100℃，活性大，促进效力强，易焦烧
促进剂 EZ(ZDC)	二乙基二硫代氨基甲酸锌		白色粉末，活性与促进剂 PZ 接近
促进剂 PX	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌		淡黄色粉末，临界温度稍高于促进剂 PZ，抗焦烧性能稍佳，性能与促进剂 PZ、EZ 接近

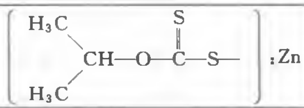
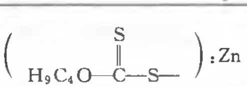
使用锌盐硫化天然橡胶和高不饱和的合成橡胶时，胶料在 115～125℃间具有极快的硫化速率。温度超过这一范围，硫化平坦性恶化，所以硫化温度不宜超过 125℃。用锌盐作为主促进剂时，特别适用于热空气硫化和蒸汽硫化。因硫化起点快，胶料充模性差，一般不适宜模型硫化。

当锌盐与碱性促进剂并用时，特别适用于自硫胶料和自硫胶浆。这种胶料加工时必须将硫黄和促进剂分别制成母胶或溶液，临用时，再按比例混合，以防焦烧，便于贮存。

二硫代氨基甲酸锌盐，无毒、无味，可用于制造食品胶，又因具有不变色、不污染的特点，可制造白色、浅色和透明制品。

(2) 黄原酸盐类促进剂　黄原酸盐类促进剂是一类活性特别高的超超速促进剂，其促进作用比二硫代氨基甲酸的铵盐还要快，硫化平坦线窄，贮存稳定性差，通常不用于干胶胶料，多用于胶乳制品和低温硫化胶浆。对制品不污染，但有特殊臭味。其最可贵的特点是当胶乳中有氨存在时不发生焦烧，因此被用于天然胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳等的热空气快速硫化，硫化温度一般为 80～110℃。其主要品种见表 3-5。

表 3-5　黄原酸盐类促进剂的主要品种

商品名称	化学名称	结构式	性状和功用
促进剂 ZIP	异丙基黄原酸锌		乳白或淡黄色粉末，临界温度 100℃，硫化温度不宜超过 110℃，主要用于胶乳硫化及自硫胶浆
促进剂 ZBX	正丁基黄原酸锌		白色粉末，功用同促进剂 ZIP

(3) 秋兰姆类促进剂　秋兰姆类促进剂是一类相当重要的促进剂。它包括一硫化秋兰姆、二硫化秋兰姆和多硫化秋兰姆。其中二硫化和多硫化秋兰姆因在标

准硫化温度下能释放出活性硫或含硫自由基，所以又可作为硫化剂使用。

秋兰姆作为促进剂和作为硫化剂时的使用性能分述如下。

① 作为促进剂，其活性介于二硫代氨基甲酸盐类和噻唑类促进剂之间，具有临界温度低、易焦烧、硫化速率快、硫化曲线不平坦、硫化度高等特点。在天然橡胶及高不饱和的二烯类合成橡胶中，秋兰姆由于加工安全性差（易焦烧、易过硫），通常被用作噻唑和次磺酰胺的第二促进剂使用，用以提高硫化速率和硫化胶的交联密度，调节和改善制品的性能。如果秋兰姆作为主促进剂时，为了防止硫化返原，所以硫化温度不宜过高，一般不要高于 135℃，以便得到比较宽的硫化平坦线，减少过硫危险。当用于含硫少的胶料或用于丁苯橡胶时，硫化温度可以提高。在丁基橡胶、三元乙丙橡胶等低不饱和橡胶以及胶乳的硫黄硫化中，秋兰姆类促进剂常作为第一促进剂使用。

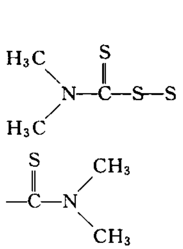
因秋兰姆类促进剂活性高，要制得具有一定拉伸强度的硫化胶，其用量比其他促进剂少。例如在含有 2.2 份硫黄的天然橡胶中，0.35 份的促进剂 TMTD 相当于 0.5 份的促进剂 CZ 和 1.1 份的促进剂 D。一般作为软质胶的主促进剂，用量以硫黄 2 份、秋兰姆 0.5 份左右为宜。

② 作为硫化剂，二硫化四甲基秋兰姆常用于无硫或低硫配合中。此时具有焦烧倾向小，硫化平坦性好，硫化胶具有极好的耐热老化性，生热小，压缩永久变形小等特点，因此应用越来越广泛。但无硫配合时，硫化速率较慢，硫化度较低，硫化胶的拉伸强度、定伸应力偏低，抗屈挠疲劳性差，易喷霜。为此，可采取低硫配合或并用少量促进剂 M、DM 等，不仅能增加体系的活性，改善硫化胶性能，并可减少或防止喷霜。

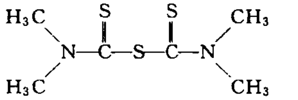
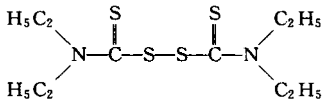
秋兰姆类促进剂具有不污染、不变色的特点，适于制造白色、艳色和透明制品。硫化胶无毒，虽有轻微气味，但可逐渐消失，因此可用于制造食品胶。

秋兰姆类促进剂适用于各种通用硫化方法，也可用于注射硫化或连续硫化的胶料中。常用的秋兰姆类促进剂品种见表 3-6。

表 3-6　常用的秋兰姆类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状、功用及配合
促进剂 TMTD	二硫化四甲基秋兰姆		白至灰白色粉末，临界温度 100℃。作促进剂时，易焦烧，硫化速率快、平坦性差。也可作硫化剂 用量：1. 一般硫黄配合 作主促进剂 0.3～0.5 份 （丁基橡胶中 1～1.5 份） 作副促进剂 0.05～0.1 份 （合成橡胶中 0.2～0.5 份） 2. 无硫配合 3～3.5 份 3. 低硫配合 0.5～1 份（硫黄用量） TMTD 1～1.5 份

续表

商品名称	化学名称	结构式	性状、功用及配合
促进剂 TMTM	一硫化四甲基秋兰姆		浅黄色粉末，临界温度 121℃，焦烧性能比 TMTD 好，但硫化活性较低
促进剂 TETD	二硫化四乙基秋兰姆		浅黄或灰白色粉末，临界温度介于促进剂 TMTM 和 TMTD 之间，硫化活性比促进剂 TMTD 稍低，可作硫化剂

(4) 噻唑类促进剂 噻唑类促进剂是目前最重要的通用促进剂，用量居有机促进剂之首。其主要特点如下。

① 有较好的硫化特性。表现为焦烧时间中等长短；硫化活性较高，即硫化速率较快；平坦性好，硫化度中等。

② 硫化胶有较好的综合物理机械性能。如有较高的拉伸强度和拉断伸长率，中等的定伸应力和硬度，良好的耐磨和耐老化性以及较小的压缩永久变形等。

③ 无污染性，适用于制造白色、浅色和透明制品。

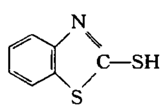
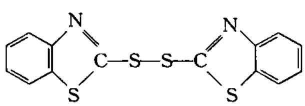
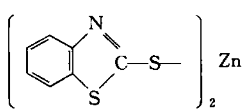
④ 应用范围广泛。适用于天然橡胶和多种合成橡胶，并适用于所有硫化方法。与其他类型促进剂并用时可在很大程度上改善硫化特性和硫化胶的物理机械性能。

⑤ 制造方便，价格低廉。

⑥ 味苦，不能用于食品胶。

常用的噻唑类促进剂品种见表 3-7。

表 3-7 常用的噻唑类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状、功用及配合
促进剂 M(MBT)	2-硫醇基苯并噻唑		浅黄色粉末，味极苦，临界温度 125℃，具快速硫化作用，焦烧时间中等，配有碱性炉黑时有发生焦烧的危险，对天然橡胶有增塑作用，对氯丁橡胶有防焦作用，易分散用量：作第一促进剂 1～1.5 份；作第二促进剂 0.2～0.5 份
促进剂 DM(MBTS)	二硫化二苯并噻唑		白至浅黄色粉末，临界温度 130℃，硫化速率较促进剂 M 稍慢，焦烧时间较长，充模性好，其他性能与促进剂 M 相同 用量 0.5～2 份
促进剂 MZ	2-硫醇基苯并噻唑锌盐		黄色粉末，临界温度 138℃，促进效力较促进剂 M 弱，不易焦烧，有防老化作用，在水中易分散，适用于胶乳制品，又为胶乳热敏剂 用量 0.5～1.5 份

促进剂M和对氨基二苯胺（俗称RT，培司）分别是生产次磺酰胺类促进剂和对苯二胺类防老剂的重要原料，其工艺过程直接关系到橡胶助剂的绿色生产问题。传统生产促进剂M的常压法已逐步被淘汰，大多数企业实现了高压连续化生产，大大降低了成本，特别是对硫化氢气体的有效回收，大大减少了污染。

阳谷华泰有限公司成功开发了万吨级促进剂M清洁生产工艺技术，并申报两项发明专利，该工艺采用全封闭生产工艺，不产生废水，硫化氢采用碱液吸收制成硫化钠用于防焦剂CTP生产原料回用，实现了循环利用。富莱克斯公司生产的二丁基二硫代磷酸锌、DOG公司生产的二烷基二硫代磷酸锌、烟台迪科公司生产的另类抗黄变促进剂二丁二硫化四甲基氧氮杂环已烷，可以取代促进剂M或DM，广泛用于各种橡胶制品，特别是对透明或浅色制品还显示出不变色、增强白度的作用，可避免在生产促进剂M和DM过程中产生“三废”。

(5) 次磺酰胺类促进剂 它是促进剂M的衍生物，本应属噻唑类，但因具有独特的后效性，近年来发展很快，单独划为一类。所谓促进剂的后效性，通常是指硫化起点缓慢，焦烧时间长，而硫化温度下硫化活性大、硫化速率快。

次磺酰胺类促进剂是当前发展速度最快的促进剂。伴随着合成橡胶的发展及其在轮胎方面的大量应用，补强性能好的炉法炭黑代替了槽法炭黑，而加入炉法炭黑的胶料容易焦烧。此外，近年来橡胶的加工工艺向着高温、快速的方向发展，胶料在加工过程中发生早期硫化的现象更为突出。为了消除这种弊害，后效性的次磺酰胺类促进剂的应用受到了极大的重视。

次磺酰胺类促进剂的特点如下。

① 有非常好的硫化特性。表现在焦烧时间长，操作安全性好；从起始硫化到正硫化速率快；硫化平坦性好，硫化度比较高，交联网状结构的均匀性较好。

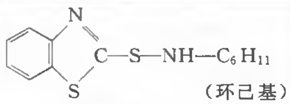
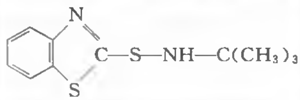
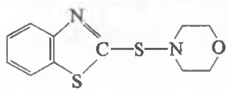
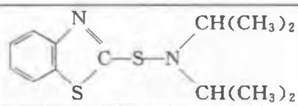
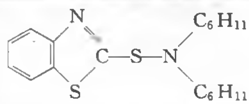
② 硫化胶物理机械性能好。表现为拉伸强度、定伸应力高，弹性、耐磨性、耐老化性好，动态性能好。

③ 因硫化活性大，用量一般较少，在白色胶料中仅为促进剂M的70%，炭黑胶料中为促进剂M的50%～60%。

④ 适用范围较宽。适用于天然橡胶和不饱和程度大的合成橡胶，因其具有后效性，尤其适用于含大量碱性炉法炭黑的合成胶料，而不易产生焦烧现象（这一点对密炼机混炼尤为重要）。最适宜模压硫化，也可用于直接蒸汽硫化（热蒸汽会加速次磺酰胺分解，使其硫化速率相当快，而无明显的后效性）、间接蒸汽和熔盐连续硫化（为加快硫化速率可并用超速或超超速级促进剂作第二促进剂）。但因硫化起步较迟，所以不宜进行热空气硫化。又因其物理机械性能好，因此特别适用于制造承受重型动态应力的模压制品，如轮胎胎面、运输带覆盖胶等。

因其硫化胶在阳光下逐渐变黄的程度比促进剂 M 和 DM 大，因此不适用于制造纯白色制品，又因其导致制品带有微胺味和苦味，所以不适用于制造与食品接触的橡胶制品。常用的次磺酰胺类促进剂品种见表 3-8。

表 3-8　常用的次磺酰胺类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状及配合
促进剂 CZ	*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺		灰白或淡黄色粉末，贮存稳定，临界温度 138℃ 一般用量 0.5～2 份(S2.5～0.5 份)
促进剂 NS	*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄至褐色粉末，有特殊气味，性能及用法与促进剂 CZ 相近
促进剂 NOBS	*N*-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄色粉末，临界温度 138℃以上，焦烧时间比促进剂 CZ 长，贮存稳定性较差，其他性质与促进剂 CZ 相近 用量 0.5～2.5 份(S2～0.5 份)
促进剂 DIBS	*N*,*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺		淡黄至灰白色粉末，有特殊气味，性质与 NOBS 相近，但焦烧时间较长 用量 0.4～1.5 份(S2.5～0.5 份)
促进剂 DZ	*N*,*N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺		灰白至黄棕色粉末，有最好的防焦性能，贮存稳定 用量 0.5～1 份(S2.5 份左右)

次磺酰胺类促进剂焦烧时间的长短和硫化速率的快慢取决于促进剂分子中胺的性质。胺的碱性越强，硫化速率越快；胺的空间阻碍越大，焦烧时间越长，而硫化速率下降。

在天然橡胶中，次磺酰胺类促进剂主要品种的硫化活性比较如下。

焦烧时间：CZ、NS<NOBS<DIBS<DZ。

硫化速率：NS、CZ>NOBS>DIBS>DZ。

但在合成橡胶中，上述的排列次序可能因具体情况而有变化。

值得注意的是在加工过程中产生亚硝胺致癌物的 NOBS 已逐渐控制使用，产量减少，而用于首选取代 NOBS 的绿色促进剂 NS 的产量成倍增长，绿色促进剂已占总量的一半还多。用 NS（*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺）取代 NOBS 已经卓有成效。

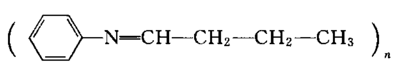
除使用 NS 替代 NOBS 外，国内有些企业和研究单位也在开发其他非仲胺类促进剂品种，如 TBSI，化学名称为 *N*-叔丁基-双（2-苯并噻唑）次磺酰亚胺，它与 NOBS 和 NS 相比有更好的加工性能，胶料动态黏合好、生热低、黏合性能

好，是优良的促进剂品种，但因价格昂贵，用量不大。

又如 CBBS，化学名称为 *N*-环己基-双（2-苯并噻唑）次磺酰胺，它与 NOBS 和 DZ 相比物理机械性能相当，焦烧性能及胶料与钢丝的黏合性介于 NOBS 和 DZ 之间，在加工过程中不会产生亚硝胺，而且国内环己胺资源丰富，不失为取代 NOBS 的好品种。

(6) 醛胺类促进剂　此类促进剂由脂肪族醛与氨或胺（脂肪族胺或芳香族胺）缩合而得，是一类较弱的促进剂，其硫化活性因品种不同而有较大差别。如丁醛苯胺缩合物（促进剂 808）是本类中较强的促进剂。此类促进剂具有较好的硫化平坦性和良好的耐老化性能。除用作其他促进剂（如二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类、噻唑类）的第二促进剂外，也常用于厚壁制品。除促进剂 H 能用于浅色、透明制品外，大多具有污染性或遇光变色性，而不适用于浅色胶料。常用的醛胺类促进剂品种见表 3-9。

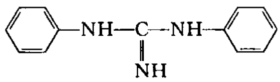
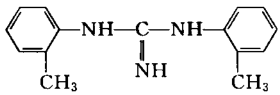
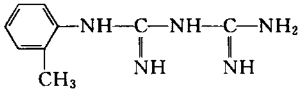
表 3-9　常用的醛胺类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式(分子式)	性状及功用
促进剂 H	六亚甲基四胺	$(CH_2)_6N_4$	白至浅黄色结晶粉末，味苦，临界温度 140℃，促进作用缓慢，焦烧性能好，不易分散，不变色，不污染，多作第二促进剂，用于透明及厚壁制品，146℃时可分解出甲醛和氨，可作酚醛树脂的硬化剂
促进剂 808 (A-32)	丁醛、苯胺缩合物		棕红色黏稠油状液体，有特殊气味，临界温度 120℃，为较强促进剂，分散性好，易变色和污染，适用于含再生胶的胶料和硬脂胶，无氧化锌时，定伸应力低，适于制造胶丝

(7) 胍类促进剂　胍类是目前碱性促进剂中用量最大的，是天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。单独使用胍类促进剂时，硫化起步较迟，操作安全性大，混炼胶的贮存稳定性好，但硫化速率慢（要比次磺酰胺促进剂慢一倍）。胍类促进剂硫化胶的最大特点是硫化度高，致使硬度高，定伸应力高。但因硫化胶中存在大量的多硫键和较多的环化物，使硫化胶的耐热老化性差，易龟裂，压缩变形大。此外此类促进剂具有变色性和污染性，不适于白色制品。

因硫化速率慢，耐热老化性差，所以胍类促进剂一般不单独使用，而作为噻唑类、次磺酰胺类的第二促进剂。并用时，活化作用特别强，可用于胶板、鞋底、自行车外胎、工业制品、厚制品、硬质胶制品的生产中，用胍类作第二促进剂的胶料适用于所有的硫化方法。但用作第一促进剂时，其硫化起点较迟，一般不能用于热空气硫化。胍类促进剂的主要品种见表 3-10。

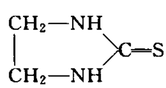
表 3-10 胍类促进剂的主要品种

商品名称	化学名称	结构式	性能、功用及配合
促进剂 D(DPG)	二苯胍		白色粉末、无毒，临界温度 141℃，焦烧时间较长，硫化速率慢，平坦性较差，硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度高，耐热老化性差，有变色性和污染性 用量：作第一促进剂 1～2 份；作第二促进剂 0.1～0.5 份
促进剂 DOTG	二邻甲苯胍		白色粉末，性能与促进剂 D 相似，操作更安全，交联度比 D 高 用量：作第一促进剂 0.8～1.5 份；作第二促进剂 0.1～0.5 份
促进剂 BG	邻甲苯基二胍		白色粉末，无毒无味，操作最安全，不溶于橡胶，不迁移喷出，适用于耐贮存的快速硫化修补胶料和食品胶

(8) 硫脲类促进剂 硫脲类促进剂的促进效力低，而且抗焦烧性能差，所以在二烯类橡胶中已很少使用。但在某些特殊情况下，如用秋兰姆二硫化物或多硫化物等硫黄给予体作为硫化剂时，它起活化剂的作用。

然而硫脲类促进剂对于氯丁橡胶的硫化却有独特的效果，可制得具有良好拉伸强度、定伸应力、压缩永久变形等性能的硫化胶。因此硫脲类促进剂几乎为氯丁橡胶所专用。常用的硫脲类促进剂品种见表 3-11。

表 3-11 常用的硫脲类促进剂品种

商品名称	化学名称	结构式	性状及功用
促进剂 NA-22	1,2-亚乙基硫脲		白色结晶粉末，味苦，为氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯醚橡胶、丙烯酸酯橡胶等用促进剂，易分散，不污染、不变色，在氯丁橡胶中的用量一般为 0.25～1 份
促进剂 DBTV	*N*,*N*′-二丁基硫脲	$H_9C_4-NH-\underset{\Vert}{C}-NH-C_4H_9$ （C 下为 S）	白至浅黄色结晶粉末，为氯丁橡胶，尤其是 W 型氯丁橡胶的快速促进剂，对天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶等也有促进作用和抗臭氧作用，不污染、不变色

(9) 胺类促进剂 胺类促进剂属于弱碱性促进剂，一般不单独使用，常用作第二促进剂或硫化活性剂，对噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸类促进剂有活化作用。适用于天然橡胶和合成橡胶，也适用于氯丁胶乳。炭黑、陶土和脂肪酸对这类促进剂有抑制作用。有污染性，不宜用于白色或浅色制品；作为第二促进剂与噻唑类、黄原酸类并用时，一般用量为 0.5～2 份。

3.1.2.3 促进剂并用

从工艺性能和制品物理机械性能两方面考虑促进剂的选用时，单用一种促进剂常常不能收到理想的效果。例如促进剂 D 虽能赋予硫化胶较高的拉伸强度和

定伸应力，但硫化速率慢，平坦性较差，硫化胶耐热老化性差。促进剂 TMTD 虽然硫化速率快、硫化程度高，但加工安全性差，容易焦烧和过硫。噻唑类和次磺酰胺类的硫化胶有着较高的拉伸强度以及良好的耐磨、耐热、耐老化性能，硫化平坦性也好。为了进一步提高硫化速率，使橡胶制品获得全面的、较高的使用性能，在橡胶配方中硫化体系的设计常采用两种或三种促进剂并用，以收到取长补短或相互活化的效果，从而适应加工工艺及提高产品质量的需要。

将促进剂进行并用时，通常是以一种促进剂为主（称主促进剂或第一促进剂），另一种促进剂为辅（称副促进剂或第二促进剂）。主促进剂用量较大，副促进剂用量较小（一般约为主促进剂用量的 10%～40%）。

以 A 代表酸性促进剂，以 B 代表碱性促进剂，以 N 代表中性促进剂，促进剂的并用类型则有 AB、AA、BB、NA、NB、NN 型等。但最常用的是 AB、AA、NA 型并用。

(1) AB 型并用 此类并用也称作相互活化型，是以酸性促进剂为主促进剂，碱性促进剂为副促进剂的一种并用方法，并用后的促进效果比单用 A 或单用 B 时都好。最典型的是噻唑类和胍类促进剂并用。例如促进剂 M 为准超速级，促进剂 D 为中速级，但并用后可达超速级效果，表现为硫化活性大（硫化起点快、硫化速率快），硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度、耐磨性比其中任何一种促进剂单用时都高。

促进剂 M 与 D 在理论上以等物质的量并用时，效果最为突出。此时胶料的定型速率和硫化速率最快，物理机械性能也最高，但易焦烧，硫化平坦性差，工艺安全性差。所以在实际生产中为保证工艺安全，通常促进剂 M 与 D 的并用量一般控制在 M∶D=5∶(2～4)（质量比）。

为提高操作安全性，目前最广泛使用的是促进剂 DM 与 D 并用，其并用效果与 M 和 D 并用相似，只是硫化起点和硫化速率稍慢。实际上噻唑类和六亚甲基四胺并用效果也很好。

促进剂 M、DM 和 D 三者并用，是 M 和 D 并用的发展。其中应把 M、DM 共同视为第一促进剂，D 视为第二促进剂。此种并用方法适用于促进剂总用量大，工艺操作要求稳定性较好的情况下使用，并可利用 DM 的增减来调节硫化起点。

AB 型并用体系具有下列优点：①可缩短硫化时间或降低硫化温度，并可减少促进剂用量，因而可提高生产效率，降低生产成本；②硫化起点快，尤其适用于非模型硫化要求胶料定型速率快的场合；③硫化胶的拉伸强度、定伸应力及耐磨性均有显著改善；④弥补了单用促进剂 D 时耐老化性能差的缺点。

(2) AA 型并用 此类并用也称为相互抑制型，是两种不同类型的酸性促进剂并用，其并用后使体系的活性在较低的温度（指操作温度）下受到遏制，从而改善焦烧性能，但在硫化温度下，仍可充分发挥快速硫化作用。典型的 AA 型并用体系有两种。一种是主促进剂为超速或超超速级的促进剂（如 TMTD 或

ZDC），副促进剂为准超速级的促进剂（如 M 或 DM）。例如在天然橡胶中，促进剂 ZDC 单用 1 份时，焦烧时间为 3.5min，若将其 10%的用量换成促进剂 M，则焦烧时间可延长至 8.5min，而硫化速率不变，并使硫化胶的拉伸强度有一定提高。另一种是以促进剂 M（或 DM）为主促进剂，TMTD 为副促进剂，并用后也可获得相似的效果。例如斜交轮胎的纤维胎体胶料配方可采用此种并用方法，可以达到硫化起点慢、硫化速率快的效果。硫化起点慢，胶料起始硫化前有较好的流动性，有助于提高胶料和纤维帘线间的附着力；硫化速率快，可保证这些内层胶料在受热较晚的条件下能与胎面胶同步硫化。

促进剂 M（或 DM）与 TMTD 并用时，如 M（或 DM）用量为 1 份左右时，TMTD 用量一般为 0.05～0.1 份（合成橡胶中可达 0.2 份或以上）。若 TMTD 用量过高时，会使硫化平坦性下降，硫化胶的耐疲劳龟裂性能下降。

此类并用特别适用于模型制品，并用后不像 AB 型并用那样能提高定伸应力，但橡胶制品具有较高的伸长率，而且较柔软。

(3) NA 型并用 这类并用起活化 N 型促进剂的作用，从而加快硫化体系的硫化速率，但却在一定程度上缩短了次磺酰胺的焦烧时间。典型的 NA 型并用体系有两种。一种是 CZ（或 NOBS）与 M（或 DM）并用，多见于天然橡胶与合成橡胶并用的轮胎胎面胶、运输带覆盖胶配方中。具有焦烧倾向小、硫化速率快、硫化胶综合性能好、耐老化性好的特点。另一种是 CZ（或 NOBS）与 TMTD（或 ZDC）并用。这种并用方法可代替噻唑类和胍类的并用。与噻唑类和胍类并用相比，具有促进剂总用量少、硫化速率快、焦烧时间较长、交联密度有所增加、压缩永久变形较小的优点。该体系的缺点是平坦性稍差。

3.1.3 活性剂

凡能增加促进剂的活性，提高硫化速率和硫化效率（即增加交联键的数量，降低交联键中的平均硫原子数），改善硫化胶性能的化学物质都称为硫化活性剂（简称活性剂，也称助促进剂）。

活性剂可分为无机活性剂和有机活性剂两类。其具体分类品种如下。

- 活性剂
  - 无机活性剂
    - 金属氧化物：氧化锌、氧化镁、氧化铅、氧化钙等
    - 金属氢氧化物：氢氧化钙
    - 碱式碳酸盐：碱式碳酸锌、碱式碳酸铅
  - 有机活性剂
    - 脂肪酸类：硬脂酸、软脂酸、油酸、月桂酸等
    - 皂类：硬脂酸锌、油酸铅等
    - 胺类：如二苄基胺
    - 多元醇类：二甘醇、三甘醇等
    - 氨基醇类：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等

其中，硫黄/促进剂硫化体系中，普遍使用氧化锌和硬脂酸作活性剂。当制造透明制品时，由于碱式碳酸锌易溶于橡胶，由它替代活性氧化锌，可得较高的透明度。在非炭黑补强胶料中，可加入多元醇类、氨基醇类活性剂，以减弱白炭

黑、陶土等非炭黑补强剂对促进剂的吸附，从而充分发挥促进剂的效能。

3.1.3.1 无机活性剂

(1) 氧化锌的性能特点及其应用 氧化锌俗名锌氧粉或锌白，为无毒、无味、白色细粉状的两性氧化物。氧化锌因制法不同而有不同品种。

湿法氧化锌是将锌盐（硫酸锌）先制成碳酸锌或碱式碳酸锌，研细后于400℃左右焙烧制得氧化锌。该法所得氧化锌纯度极高，粒径小，比表面积大，分散性能优良，活性高。依制法不同，湿法氧化锌又可分为活性氧化锌及透明氧化锌（化学成分实际为碱式碳酸锌）两个品种。多用于制造透明橡胶制品、胶乳制品及食品胶。用量1份左右即可得满意的硫化度。

干法氧化锌按制法又分为间接法和直接法两种。间接法氧化锌是由金属锌在高温下熔融蒸发出的锌蒸气与氧氧化而得。直接法氧化锌是由锌精矿砂经过还原、焙烧氧化而得。间接法氧化锌纯度高，粒子细，活性较高，是目前橡胶加工中用量最大的品种。而直接法氧化锌纯度稍低，粒子较粗，重金属杂质含量较大，活性较差。

氧化锌中铅、铁、铜、锰、镉等重金属杂质的含量应尽量低，尤其不宜含铅和镉。因为这些杂质有着各种危害作用。如铅、铁、铜、锰、镉能使制品变色；镉能阻止氧化锌对某些促进剂的活化作用；铜、锰能损害制品的耐老化性能；铅含量过高时，易使胶料焦烧，压延品表面不光滑。

除作为活性剂外，氧化锌还具有补强、着色和增加胶料导热性的作用。若在活性剂用量的基础上，进一步增加氧化锌用量，则会产生如下效果：①出现补强效应，可使定伸应力再提高，这对硫化胶的弹性和动态性能有很大影响；②对胶料产生明显的增硬倾向（细粒子氧化锌尤为显著），从而可用于提高压出制品及无模硫化制品的形状稳定性；③进一步提高胶料的导热性，这对热空气硫化和厚制品硫化非常有利。

由于氧化锌不溶于橡胶，所以单独使用时其活性作用不能充分发挥，因此必须与硬脂酸并用产生能溶于橡胶的锌皂（硬脂酸和锌的络合体），再参与硫化反应。此外，硬脂酸还对橡胶分子双键起酸型活化作用，从而加速交联键的生成。

在橡胶行业中，特别是透明橡胶制品生产中，纳米氧化锌是极好的硫化活性剂。由于纳米氧化锌可与橡胶分子实现分子水平上的结合，因而能提高胶料性能，改善成品特性。以子午线轮胎和其他橡胶制品为例，使用纳米氧化锌可显著提高产品的导热性能、耐磨性能、抗撕裂性能、拉伸强度等几项指标，并且其用量可节省35%～50%，大大降低了产品成本。在加工工艺上，能延长胶料焦烧时间，对加工工艺极为有利。纳米氧化锌用于橡胶鞋、雨靴、橡胶手套等劳保制品中，可以大大延长制品的使用寿命，并可改善它们的外观及色泽，其用于透明或有色橡胶制品中，有着传统活性剂不可替代的作用。纳米氧化锌用于气密封胶、密封垫等制品中，对于改善产品的耐磨性和密封效果也有着良好的作用。

(2) 氧化镁的性能特点及应用

① 性质　白色疏松粉末。相对密度 3.20～3.23。不溶于水和乙醇，溶于酸。在空气中能逐渐吸收水分和二氧化碳而使活性降低，因此应严格密封。

② 功用　除作为氯丁橡胶硫化剂外，也可作为氯丁橡胶的活性剂和无机促进剂，几乎适合所有类型的氯丁橡胶胶料，但胶料耐水性较差。它能改善胶料的焦烧性能，有助于混炼胶的存放。当氯丁橡胶中使用氧化锌时必须加入氧化镁，其用量按硬度的要求可以高达 5 份。若用量较氧化锌低时，即有焦烧危险。它能提高氯丁橡胶硫化胶的拉伸强度、定伸应力、硬度，也能中和硫化期间和产品在阳光照射或苛刻的氧化条件下产生的少量氯化氢，对其他卤化橡胶也有上述类似的性质。它能赋予氯磺化聚乙烯硫化胶良好的物理机械性能，特别是永久变形比较低，但耐水性较差。

在氟橡胶中加入氧化镁，可作为氟化氢的接受体，使其达到高度硫化。此外也能改善氟橡胶的焦烧性能和提高硫化胶的热稳定性，但耐酸性较差。

它作为硬质橡胶促进剂时，密度小，价廉，适于蒸汽硫化。

它也可作为天然橡胶和丁苯橡胶的硫化活性剂和无机促进剂。在丁苯橡胶中用作活性剂能大大降低胶料的早期硫化倾向。此外也可作为耐热丁腈橡胶的补强剂。

当氧化镁用于轮胎缓冲层胶料时，可以提高多次变形性能和帘布层间的结合力。纳米级氧化镁是用作橡胶制品的优良填充剂和增强剂，能提高橡胶制品的质量和强度，纳米级氧化镁具有质轻、活性好的特点，可用于氯丁橡胶及氟橡胶的促进剂与活化剂。

(3) 氧化钙的性能及其应用

① 性质　白色粉末，易溶于酸，难溶于水，但能与水化合成氢氧化钙。

② 功用　活性剂，也是一种干燥剂。用作活性剂时，所得制品易碎，耐老化性能较差，一般不采用。在胶料中能吸收硫化过程中产生的气体和水蒸气，防止制品出现气孔。也可用于低压硫化制品和对水分比较敏感的含尼龙纤维的胶料。它也是橡胶与金属黏合中间层硬质胶较好的促进剂。

(4) 氧化铅的性能与应用

① 性质　黄色粉末，无味，有毒，不溶于水，能溶于酸、碱。吸潮后易结团，影响分散。

② 功用　用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂，可增加噻唑类及醛胺类促进剂的活性，加快硫化速率，提高硫化胶的物理性能。也可单独用作无机促进剂，其硫化速率中等，适用于热空气、直接蒸汽和模压硫化。在氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶中，一氧化铅也可作为硫化剂，但易产生早期硫化，加入硬脂酸和松焦油能减少胶料的焦烧倾向。氧化铅能提高氯丁橡胶硫化胶的耐酸和耐水性能。在氯磺化聚乙烯橡胶中加入本品时，硫化胶的拉伸强度比加入氧化镁时要高，耐水性能亦佳。与氧化镁并用，可赋予硫化胶优良的耐热性能。为了改善氯

醚橡胶硫化胶的耐热空气老化性能，宜采用氧化铅。

氧化铅对于采用对醌二肟作硫化剂的三元乙丙橡胶硫化也有活化作用。

在胶料硫化过程中，一氧化铅与硫黄反应可生成黑色硫化铅，使制品变成黑褐色，所以不适于浅色制品。又因其相对密度大，有毒，在一般制品中已不常用。但氧化铅是制备防射线橡胶制品的重要配合剂，可用于制造 X 射线防护制品、硬质胶、绝缘制品等。

(5) 氯化亚锡的用途

① 性质　白色或半透明晶体，熔点 246℃，沸点 623℃。溶于水、乙醇和乙醚。在空气中被氧化成不溶性氯氧化物。橡胶工业一般用其二水化合物（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）。二水化合物为无色针状或片状晶体，相对密度 2.71，熔点 37.7℃，加热至 100℃时失去结晶水，能溶于水和乙醇。

② 功用　用作酚醛树脂硫化丁基橡胶时的活性剂，能大大缩短胶料的硫化时间。

3.1.3.2 有机活性剂

(1) 基本特性

① 胺类活性剂可用于天然橡胶、丁苯橡胶，也可用于再生胶或胶乳，其中二乙醇胺还可用于氯丁橡胶、丁腈橡胶及其胶乳，对噻唑类促进剂有良好的活性。噻唑类和秋兰姆类促进剂可提高胺类活性剂对黄原酸类促进剂的活化作用。

② 多元醇类活性剂可用于含非炭黑补强填料的天然橡胶、合成橡胶及胶乳，在用于含白炭黑胶料时，不仅能起活化作用，还有防水作用，能稳定高硬度胶料的硬度。

③ 脂肪酸类活性剂用于天然橡胶，以及除丁基橡胶外的合成橡胶及其胶乳，不仅用作硫化活性剂，也可用作增塑剂和软化剂，加入后有助于橡胶分子链断裂，便于加工。

④ 脂肪酸盐活性剂可用于天然橡胶、合成橡胶及其胶乳，但不适用于丁基橡胶。它们不仅用作活性剂，对硫化速率差异很大的胶料来说还能作为稳定剂，对耐磨性要求高的胶料可作为增塑剂，其中硬脂酸锌还用作脱模剂。

⑤ 酯类活性剂在过氧化物硫化的三元乙丙橡胶、丁腈橡胶和氯化聚乙烯中用作共交联剂，还可以用作不饱和聚酯的硫化剂，辐射交联聚烯烃的光敏剂和高分子材料的胶黏剂。

⑥ 多元醇类和氨基醇类活性剂可以与白炭黑、陶土等含多羟基官能团助剂产生吸附作用，从而削弱它们对于促进剂的吸附作用，防止它们对于硫化体系产生迟延硫化作用，改善胶料的硫化特性。用量为白炭黑或陶土的 10%以上为佳。同时还有软化增塑剂的作用，能改善胶料的加工性能。

(2) 基本用法

① 根据各类活性剂基本特性，在不同硫化体系中选择使用。

② 可直接加入干胶或胶乳。

③ 一般用量为 0.5～3 份。

3.1.3.3 硫黄/促进剂/活性剂硫化机理

在橡胶硫化过程中，加入少量促进剂就能加速交联反应，使硫化在短时间内完成，并改善硫化胶的性能。由硫黄、促进剂和活化剂三种组分所组成的完整硫化体系在硫化反应过程中，都积极参与了反应，互相作用，其反应过程如图 3-3 所示。

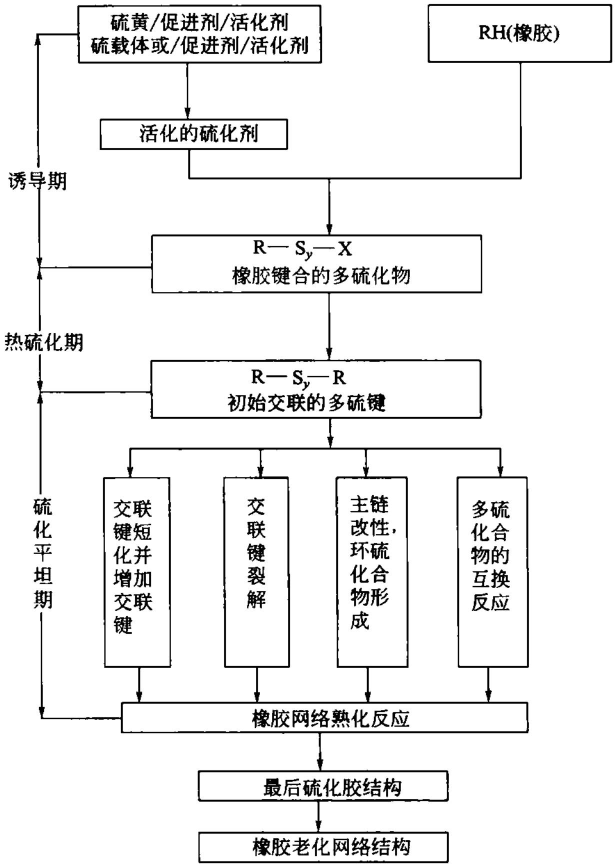


图 3-3　硫黄、促进剂和活化剂的反应过程

3.1.4 防焦剂

(1) 防焦剂概述　凡少量添加到胶料中即能防止或迟缓胶料在硫化前的加工和贮存过程中发生早期硫化（焦烧）现象的物质，都称为防焦剂（或硫化迟延剂）。

橡胶加工过程中，要经过混炼、热炼、压延、压出、硫化等一系列工艺操

作。胶料和半成品在硫化前的各个加工操作及贮存过程中，由于机械作用产生的热量和高温环境作用，有可能使胶料塑性降低，甚至在胶料表面或内部局部生成具有弹性的熟胶粒，而难以继续进行加工或造成残次品，这种现象通常称为早期硫化（焦烧）。这是橡胶制造工艺管理上的一个重要问题。特别在近年来，为提高生产效率，一方面在配方上采用高温、快速硫化体系；另一方面又提高混炼、压延等操作温度，使得胶料对早期硫化更加敏感，焦烧和提高生产效率的矛盾越来越尖锐。因此如何防止焦烧成为配方设计中很值得重视的问题。

防止焦烧一般可通过调整硫化体系或改进设备及操作工艺来达到。添加防焦剂往往可以很简便地满足胶料对焦烧性能的要求。作为理想的防焦剂，应具备下列条件。

① 在提高加工操作和贮存过程中的安全性，有效地防止焦烧的同时，应在硫化开始后，不影响硫化速率，即不延长总的硫化时间。

② 防焦剂本身不具有交联作用。

③ 对硫化胶的外观质量、化学性能及物理机械性能没有不良影响。

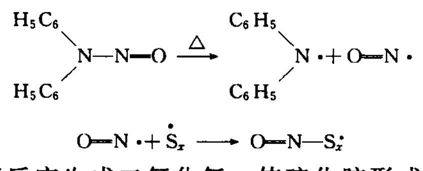
④ 无毒，且成本低廉。

至今尚未发现一种与以上所有条件都相符合的防焦剂。

(2) 防焦剂的主要品种及其作用特点

① 有机酸类性质及其应用　这是应用较早的一类防焦剂，其特点是污染性小，但防焦性能稍差，并有减慢硫化速率，促进制品老化等缺点，因此实际使用较少。属于此类防焦剂的主要品种有水杨酸（邻羟基苯甲酸）、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐等。它们都有抑制酸性促进剂的分解和抑制橡胶分子脱出 α-氢原子的作用，所以起到迟延硫化的作用，从而达到防止焦烧的效果。

② 亚硝基化合物的性质及其用法　此类防焦剂在加工温度下的防焦效果好，在硫化温度下对硫化速率基本无影响。有代表性的品种是 *N*-亚硝基二苯胺（防焦剂 NA 或 NDPA），该化合物在受热时能分解出 O═N・自由基，这种自由基能与活性硫相结合，因而能迟延硫化。



因 O═N・可与氧反应生成二氧化氮，使硫化胶形成气孔，因此防焦剂 NA 不适于热空气硫化，采用无模蒸汽硫化时也应小心防止气孔产生。其另一缺点是遇光严重变色，污染性大。

③ CTP（*N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺）的性质与应用　防焦剂 CTP 为白色晶体，广泛应用于可用硫黄硫化的橡胶，与各种通用促进剂并用都有良好的防焦效果。配用 CTP，无论是开放或高温快速密炼，均可以采用一段混炼工艺而

有效阻止焦烧。可以与促进剂 M、DM、TMTD 和有效或半有效硫化体系并用改善胶料性能。可以提高压延和压出的生产效率。有利于提高橡胶与镀黄铜钢丝的黏合。被广泛应用于各种通用型橡胶以及丁腈橡胶、乙丙橡胶或三元乙丙橡胶、丁基橡胶和氯丁橡胶等特种橡胶。

与以往的防焦剂相比，CTP 不仅效果好（0.5 份以下时，对硫化速率无明显影响），而且用量少，通常用量是 0.1～0.5 份，而且防焦效果与用量成正比，因此能方便地通过改变用量来控制焦烧时间。

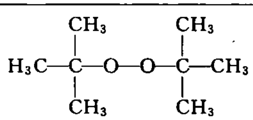
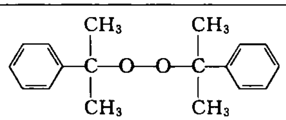
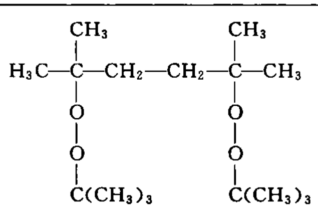
3.2 过氧化物硫化体系

过氧化物不但能硫化饱和的碳链橡胶、杂链橡胶，而且也能硫化不饱和的碳链橡胶。硫化胶的网络结构是碳碳键，有很高的键能，非常稳定，具有优越的抗热氧老化性能，化学稳定性好，压缩永久变形小，因此在静态密封或高温的静态密封制品中有广泛的应用。

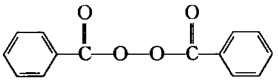
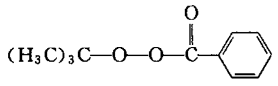
3.2.1 过氧化物类型

在过氧化物中主要有烷基过氧化物、二酚基过氧化物和过氧酯三种。它们能硫化大部分橡胶，其中，二烷基过氧化物获得广泛的应用。DCP（过氧化二异丙苯）和 DBP（二叔丁基过氧化物）在含炭黑补强的胶料中得到优良的硫化胶。但因 DBP 分子量小，易挥发性，安全性低，使 DCP 成为硫化橡胶最普通的硫化剂。几种主要的过氧化物类型见表 3-12。

表 3-12 几种主要的过氧化物类型

过氧化物类型	化学名称	化学结构	分解温度（半衰期 1min）/℃	分解温度（半衰期为 10h）/℃	缩写
烷基过氧化物	二叔丁基过氧化物		193	126	DBP
	过氧化二异丙苯		171	117	DCP
	2,5-二甲基-2,5-(二叔丁基过氧)己烷		179	118	AD

续表

过氧化物类型	化学名称	化学结构	分解温度（半衰期 1min）/℃	分解温度（半衰期为 10h）/℃	缩写
二酰基过氧化物	过氧化苯甲酰		133	72	BPO
过氧酯	过苯甲酸叔丁酯		166	105	TPB

3.2.2 过氧化物硫化的配方设计

过氧化物的交联效率随胶种及添加剂而变化。胶种选定以后，其硫化体系、防老体系、填充体系都有严格选择。

对交联效率高的橡胶（例如 SBR、BR 等）硫化剂，DCP（过氧化二异丙苯）的加入量为 1.5～2.0 份，而对 NR，一般为 2～3 份。由于过氧化物产生的自由基容易受到其他物质，如酸性物质和容易产生氢的物质的干扰，使自由基钝化，因此，酸性物质，例如硬脂酸、酸性填料（白炭黑、陶土、槽法炭黑）等，应尽量避免使用或少使用。为了提高交联的有效性，在配方中可加入少量碱性物质，例如氧化镁、三乙醇胺及二苯胍等物质。

$$\text{ROOR} \xrightarrow[\text{离子分解}]{H^+} \text{ROH} + \text{重排稳定产物}$$

防老剂一般是胺类、酚类物质，容易脱出 H^+ 或 H·，也容易与过氧化物的自由基结合，钝化了自由基，降低了交联效率，因此配方中应少用防老剂或使用少量酚类防老剂。

软化剂也影响到硫化活性，因为大部分软化剂都是不饱和的酸性物质。

为了提高硫化效率，常使用活化剂和助硫化剂。氧化锌不再起活化作用，仅改善胶料耐热性。杜邦公司生产的 HVA-2（*N*,*N'*-邻亚苯基-二马来酰亚胺）是过氧化物有效的活化剂，能增加交联效率，用量为 0.5～1 份，不仅可以缩短硫化时间，而且能改善胶料的强伸性能。

3.2.3 过氧化物的半衰期

过氧化物的热分解速率主要取决于温度，即加工温度和硫化温度。在硫化过程中，过氧化物因分解而耗尽，其分解速率主要取决于硫化温度。过氧化物的半衰期是非常重要的特征量，它表示在某一特定温度下，过氧化物分解到原来浓度一半时所需的时间，用 $T_{1/2}$ 表示。

表 3-13 列出了半衰期与过氧化物热分解量的关系。

表 3-13 半衰期与过氧化物热分解量的关系

时间/min	分解量/%	时间/min	分解量/%
半衰期×1	50	半衰期×6	98.4
半衰期×2	75	半衰期×7	99.2
半衰期×3	87.5	半衰期×8	99.6
半衰期×4	93.5	半衰期×9	99.8
半衰期×5	96.9	半衰期×10	99.9

从表 3-13 中可知，一般过了半衰期的 6～10 倍时间，过氧化物基本耗尽。因此过氧化物的正硫化时间，一般取预订硫化温度下过氧化物半衰期的 6～10 倍时间，例如 DCP，在 170℃ 的半衰期为 1min，则其正硫化时间为 6～10min，DCP 基本耗尽。

如图 3-4 所示为几种过氧化物半衰期与分解温度的关系。

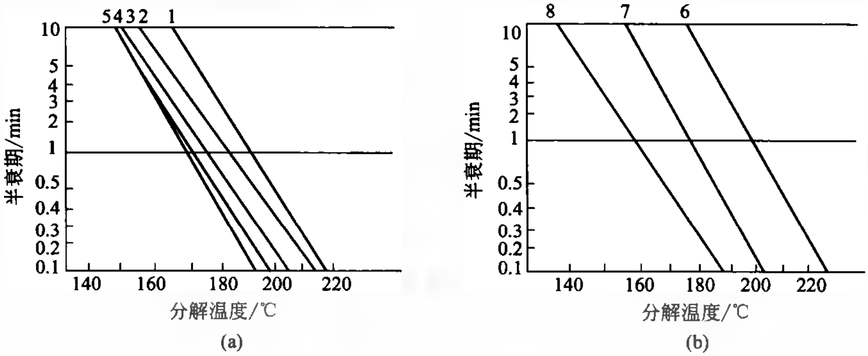


图 3-4 几种过氧化物半衰期与分解温度的关系

1—2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧-3-己炔；2—二叔丁基过氧；3—2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷；4—1,4-二叔丁基过氧异丙苯；5—过氧化二异丙苯；6—过苯甲酸叔丁酯；7—1,1-二叔丁基过氧-3,3-二甲基环己烷；8—过氧化二苯甲酰

第 4 章　硫化介质和硫化工艺方法

4.1　硫化介质

橡胶硫化多数情况下是在加热条件下进行的。对胶料加热，就需要使用一种能传递热能的物质，这种物质称为加热介质，在硫化工艺上则称为硫化介质。

硫化介质是一种载热体，作为优良的硫化介质需具备以下条件：①具有优良的导热性和传热性；②具有较高的蓄热能力；③具有比较宽的温度范围；④对橡胶制品及硫化设备没有污染性和腐蚀性。

硫化介质的种类很多，常见的有饱和蒸汽、过热蒸汽、过热水、热空气、热水、熔融盐、固体微粒等。近年来，研究采用电流和各种射线（红外线、紫外线、γ 射线等）作为硫化能源也取得重大成果。

几种常见硫化介质的性质见表 4-1。从表 4-1 中可看出，水的比热容和密度最大，在同一体积内（如在一条水胎或胶囊内），所积蓄的热量也较大。所以在外胎硫化和化工容器防腐衬里的硫化中，采用过热水作为加热介质和压力介质。

表 4-1　几种常见硫化介质的性质（在 150℃下）

性能项目	热空气	饱和蒸汽	水	性能项目	热空气	饱和蒸汽	水
比热容 c/[kJ/(kg·℃)]	1.2	2.38	4.27	热导率/[W/(m·℃)]	0.035	0.026	0.684
压力 1MPa 时密度/(kg/m³)	8.1	5.14(180℃)	918	蒸汽潜能 γ/(kJ/kg)	—	—	2118

几种常见硫化介质的性能比较见表 4-2。

表 4-2　几种常见硫化介质的性能比较

性　　能	热空气	过热水	饱和蒸汽		过热蒸汽
压力/Pa	3	17～22	—	5	3
开始温度/℃	150	156	142.9	158	200
终止温度/℃	140	140	142.9	158	160
单位体积/(m³/kg)	0.295	0.001	0.01718	0.3214	0.5451
密度/(kg/m³)	3.39	1000	2.12	3.11	1.83
含热量/(kJ/kg)	161.14	628.02	2737.75	2756.17	2880.42
使用热量/(kJ/kg)	10.09	41.87	2136.11	2088.79	85.41

4.1.1　饱和蒸汽

饱和蒸汽是橡胶工厂应用最为广泛的一种高效能硫化介质。所谓饱和蒸汽，是指在正常沸点或正常沸点以上与水平衡的蒸汽。饱和蒸汽的热量主要来源于汽

化潜能。汽化潜能是指在一定压力下，在沸点时单位质量的气体转化为同温度的液体所释放出的热量，所以无需温度发生变化，就能放出大量能量。饱和蒸汽放出的热量 Q 为：

$$Q=mr$$

式中 m——蒸汽的质量，kg；

r——水的蒸发潜热，kJ/kg。

饱和蒸汽蓄能大（150℃时的汽化潜能达 2118.5kJ/kg），传热系数大[150℃时，为 1200～1770W/(m^2·K)。传热系数是指当冷热两种流体温差为 1K 时在单位时间内通过单位面积所传递的热量]，并可以通过改变压力准确地调节加热温度（表 4-3），操作方便，成本低廉。

表 4-3 饱和蒸汽的压力与温度的对照

压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃
0.0	100.0	196.1	132.8	392.3	150.9	784.5	174.4
19.6	104.2	216.7	135.0	411.9	152.5	833.6	176.8
39.2	108.7	235.4	137.1	431.5	153.9	882.6	178.9
49.0	110.8	245.2	138.1	441.3	154.6	931.6	181.0
58.3	112.7	255.0	139.1	451.1	155.3	980.7	183.0
78.5	116.3	274.6	140.0	470.7	156.5	1078.7	187.1
98.1	119.6	294.2	142.8	490.3	159.9	1176.8	190.7
117.7	122.6	313.8	144.6	539.4	161.4	1274.9	194.1
137.3	125.4	333.4	146.3	588.4	164.0	1372.9	197.4
147.1	126.8	343.2	147.1	637.4	166.7	1471.0	200.4
156.9	128.0	358.0	147.9	686.5	169.5		
176.6	130.5	372.7	149.5	735.5	172.0		

此外，饱和蒸汽还能有效地排除硫化容器中的空气，减少氧对橡胶的作用，因此应用最广。不过大型硫化罐里的空气可能由于局部不流通而形成空气包，以致传热不良。除非采取有效的循环装置，否则，为了防止形成的空气包及由其引起的欠硫，必须在硫化开始以前，先用蒸汽从硫化罐中排除空气。

用饱和蒸汽硫化时，蒸汽压力与硫化温度相互依赖，往往给大型制品的硫化带来不便。这是因为大型制品必须在低温下长时间硫化，而往往由于硫化温度低，蒸汽压力也低，因此不能有效地防止气孔的产生。在这种情况下，可以采用蒸汽-空气混合物，这样可以在较高的压力下用较低的温度来加热，比较经济。例如，整个压力为 0.9MPa，蒸汽与空气的用量比为 1∶32，而蒸汽的局部压力仅为 0.3MPa，相应的温度为 133℃。

饱和蒸汽硫化的另一缺点是形成大量的冷凝水，特别是在换班开始工作时，由于硫化罐是冷的，便会形成冷凝水使罐内加热不均。如果在硫化以前预热硫化罐或以间接方式给硫化罐另外加热，则可以减少甚至消除这种现象。另一种方法是用冷凝倾向小的干燥蒸汽，在等热焓条件下，由高压慢慢减压至所需要的压力，亦即过渡到需要的硫化温度。

冷凝水除产生水斑外，还会引起表面的局部欠硫，使制品表面发污和产生水渍，这就限制了它在要求外观光洁制品中的应用。用润湿剂将半成品表面加以处理，可以部分地防止局部欠硫。因为润湿剂能使整个表面产生一层水膜，从而避免出现单个水珠。

如果制品用的生胶能够水解（如聚酯型聚氨酯橡胶），应尽可能不用饱和蒸汽硫化。硫化硅橡胶时也不能使用过高的蒸汽温度。

虽然从理论上说采用饱和蒸汽加热，硫化温度与蒸汽压力成正比，硫化温度不受限制，但实际应用上，蒸汽压力越高，管道维护问题越多。此外，为使硫化过程中待硫化制品受热均匀，有必要使蒸汽压力保持稳定。除安装汽水分离器消除汽、水共存现象，有助于达到此目的外，使用稳压器则更好，它可以使压力稳定在所需的水平上，克服骤然起伏而引起的质量问题。

4.1.2 过热水

过热水是指温度在 100℃以上的热水，由于为了防止水的汽化，必须施加较高的压力，因而有时也称为高压过热水。使用过热水作为硫化介质的好处是既能保持较高的温度，又能赋予较大的压力，因此常用于高压硫化的场合。

过热水主要是通过温度的降低来供热，其密度大，质量热容大（质量热容是指单位质量的物质当温度变化 1K 时所吸收或放出的热量），但传热系数小（比饱和蒸汽小），因此热导率低（热导率是指当壁面积为 $1m^2$，厚度为 1m，两壁间的温差是 1K 时，单位时间内以热传导的方式所传递的热量），而且温度不易掌控。过热水硫化适用于大件制品（如化工容器衬里）的硫化，对于这种制品，普通硫化设备是无法容纳的。其方法是将半成品置于充水硫化罐或水槽车中，然后再推入硫化罐中密闭硫化。

采用过热水硫化可赋予制品以很高的硫化压力，适用于高压硫化。如轮胎外胎硫化时，将过热水充满水胎或胶囊中，以保持内温度在 160～170℃，内压在 2.2～2.7MPa 范围内。其主要缺点：传热是通过降温实现的，因此硫化温度不易控制均匀；为保证恒温，必须对过热水进行强制循环同时不断补充热量，因此能耗较大。此外，过热水在一些场合下，不宜与硫化制品直接接触。

4.1.3 热空气

热空气与过热水一样，也是靠温度的降低来传热的，因而在硫化过程中也需要以风机强制使其循环，同时需要不断补充热量以防止硫化介质温度的降低。热空气是一种低效能的硫化介质，其质量热容小，密度小，热导率小，硫化时间一般比蒸汽硫化长一倍，同时热空气中含有大量的氧气，特别是在高温高压下，易使制品氧化。热空气硫化可在加压或无压情况下进行。无压硫化主要用于薄断面制品的硫化，如胶布在热空气加热釜中硫化。断面比较厚的制品，就需要在硫化罐中采用压缩空气加压硫化，因为无压硫化会使制品产生气孔。

当半成品放入硫化罐时，温度会大大下降，往往必须力求最快地上升到硫化温度。用足够的加热管道和空气循环体系可以确保很快地加热。硫化罐各部分温度必须均匀一致。为此，蛇形加热管和空气循环的速度也要相互协调。硫化温度通过活塞控制装置进行自动控制，并通过记录仪表示出来。需要的热电偶数取决于罐的大小。新式硫化罐的温度控制得非常均匀、平稳（在 2℃以内），这对生产高质量的橡胶制品是绝对必要的。

据 J. 塔拉莱伊（J. Talalay）的计算，供给硫化罐的热量大约只有 14%用于真正的硫化。

热空气硫化的主要优点是硫化罐内的压力和硫化温度互不相关。例如硫化罐内可以是高压而又低温，也可以是高温而又低压，这就可以避免由于硫化使制品出现气孔和融合不好的现象。另外，热空气比较干燥，不含水分，对制品的表面质量无不良影响，且不受罐壁腐蚀的影响，因而制得的制品表面光亮；而饱和蒸汽硫化的产品则外表较暗，有时还有水渍和黄锈。对某些表面要求光亮的制品如胶鞋，特别是涂有亮油的胶面鞋，要采用热空气硫化。

与饱和蒸汽硫化相比，热空气硫化有两个缺点。①向制品的传热性能差，因而硫化时间相当长，结果制品常常产生变形。这就需要加入大量的快速促进剂（如用碱性物质活化的硫醇类促进剂）。有效的空气循环也能加速硫化。有时加入一定量的蒸汽使空气润湿也有好处。但是，热空气硫化时间一般都比蒸汽硫化长得多。②硫化罐中存在大量的氧，特别是在高压下易造成氧老化，尤其是长时间硫化的制品，会产生相当严重的硫化返原的现象。这种类型的老化，使天然胶表面变软，使合成胶表面变硬。

为了克服热空气加热时橡胶氧化的缺点，工业上常采用热空气和蒸汽混合硫化介质，即在硫化的第一阶段以热空气为介质，在第二阶段再通入蒸汽作为介质。胶鞋的硫化采用混气硫化，即开始用 0.28～0.35MPa 压力的热空气，温度为 122～124℃，使胶鞋硫化一定时间，然后再通入蒸汽，进行硫化。这样，可避免在鞋面上出现水迹，保证产品外观质量，又可加速硫化，缩短硫化时间。

在混汽法中，由于使用压缩空气，可以使硫化开始阶段的罐内温度迅速上升到起硫点。即使在使用混气的场合，罐内压力也不宜过高，以抑制氧化作用。混汽法的缺点是容器内部极易受腐蚀。为了克服这一缺点，所进入的蒸汽应该是过热的，但以不大于第一阶段的热空气温度为宜，否则如直接蒸汽的温度高于罐内温度，则会产生冷凝水。为此，蒸汽管路中还应配备减压装置，使蒸汽进入硫化罐前，先经过一次减压（从 0.63MPa 减到 0.21MPa），以降低温度。

而对于需要在热空气中长时间硫化的制品，则必须加入足够量的抗氧剂（比在蒸汽硫化中需要的量要大），抗氧剂的选择根据制品的使用目的而变化。此外，如有几种防老剂都合适，应该使用对热空气硫化最有效的一种。按照理论，热空气硫化可以改用惰性气体，如用氮气代替空气，以避免这种老化作用，但此法并无实用价值。

热氧老化的严重程度以及空气硫化所允许的最高温度，应取决于弹性体的抗氧性能。特别耐老化的橡胶，如聚氨酯橡胶和硅橡胶，经得起相当高的空气温度，而硅橡胶甚至适宜于在 200℃的高温下进行后硫化数小时。

用过氧化物作硫化助剂时（如用于硅橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物），用热空气硫化更受到限制。由于一部分过氧化物与空气中的氧发生反应而不能参与交联，因而除非加入大量的过氧化物，否则不能很好地硫化。

聚酯型聚氨酯橡胶在蒸汽中硫化时，过氧化物会因部分水解而被破坏，所以应在空气中硫化，但应事先补足硫化过程中将要损失的过氧化物。

实践证明，硫化罐内的压力不高于 10atm（表压）（1atm＝101325Pa）时，即使是厚壁制品也能充分硫化而不致产生气孔。在这种压力下，倘若硫化温度和硫化时间不过分，上述的老化也会保持在允许的范围之内。

硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙烯/乙酸乙烯酯橡胶和氟橡胶常常要在热空气中进行无压后硫化。这些橡胶预硫化和后硫化之间是有区别的。预硫化在一般的硫化罐中进行，使制品形状固定，而后硫化是使交联更加完全。一般后硫化的温度要比预硫化温度高得多。要使硅橡胶得到较好的性能，在高温长时间的后硫化过程中，应该供给新鲜空气。

后硫化的设备应能产生 200℃以上的温度，并使大量的空气（和橡胶制品）很快地上升到预定温度。所以在多数情况下，后硫化不采用一般的硫化罐，而是采用特殊的烘箱，并提供预热的新鲜空气。

4.1.4 固体熔融液

固体熔融液是指低熔点共熔金属和/或共熔盐的熔融液。固体熔融液类硫化介质常用于压出制品的连续硫化工艺，它们的导热效果相当好，可提供 150～250℃的温度，能使硫化在极短的时间内完成，特别适合于压出制品。这种方法的基本原理非常简单：压出制品一离开压出机口马上进入一个盛有热液体的槽中，从槽的末端出来时已经硫化完毕。

与硫化罐硫化相比，熔融液硫化的优点是不但能生产无接头压出制品，而且废品率下降。这种方法硫化的压出制品一般外观好，硫化时间也可以缩短。

废品率低的原因是因为压出制品的形变和畸变要比硫化罐小得多。废品率低的另一个原因是压出制品的尺寸可以在制品取出硫化浴时加以标定。而在硫化罐中硫化时，外形的标定只能一批一批地进行，如不合格，则可能整批报废。

熔融液硫化的压出制品外观好是因为它不需要撒粉剂，也没有冷凝水所形成的水斑。由于硫化介质的热传递非常好，而且可采用高温硫化（150～250℃），因此可使制品迅速硫化。

过去常用的共熔金属是铋钨合金和铋锡合金（58∶42），熔点为 140℃。现在，金属共熔物，特别是铋锡合金，已失去其意义。因与其他介质相比，它有严重的缺点。这种合金只能用于 300℃以上的高温，这对许多产品来说已是一个非

常危险的温度。金属浴的密度高，容易引起压出制品的畸变。因为制品表面要涂覆一层粉末或油以防止粘金属，所以制品外表不美观。

现在常用的熔融液硫化介质是聚亚烷基甘醇与共熔盐混合物——KNO_3/$NaNO_2$/$NaNO_3$（53/40/7，质量比）。这种硫化浴生产的产品外观非常漂亮。盐混合物的缺点是密度高，而橡胶的密度一般都比较低，制品多向表面漂浮，不得不用钢带把它压入硫化浴，因而密度低、横断面复杂的软制品就可能变形。有人建议把密度较小的传热介质如聚亚烷基甘醇或硅酮（聚硅氧烷）流体注入液体盐混合物的上部，并保持两种液体温度相同，使压出制品在两层硫化液体的交界面上移动，在不用钢带的情况下通过硫化槽。但如果两种液体的热容量相差很大，则制品上下两面的硫化程度可能不一致。

4.2 硫化工艺方法

硫化方法很多，可以按照使用设备类型、加热介质种类和硫化工艺等进行分类。常见的硫化方法分类如图 4-1 所示。

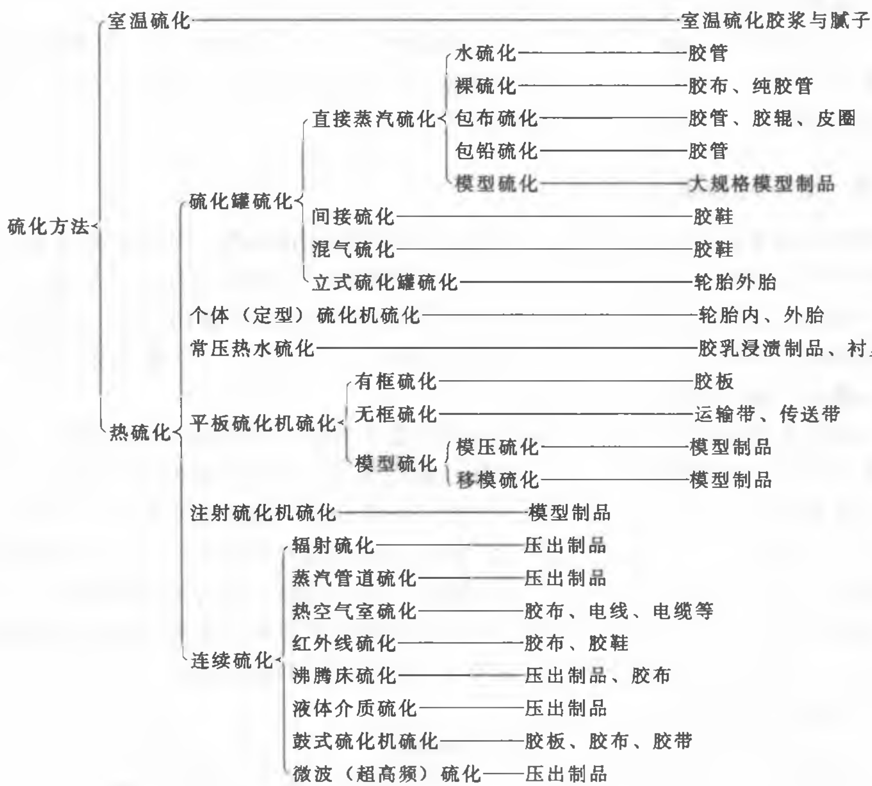


图 4-1　硫化方法分类

4.2.1 室温硫化法

室温硫化法用于需要在室温及不加压的条件下进行硫化的场合。例如供航空和汽车工业应用的一些胶黏剂往往要求在现场施工，且要求在室温下快速硫化。室温硫化通常将硫化剂与溶剂、惰性配合剂等配成一个组分，橡胶、树脂等与其他配合剂配成另一组分，使用时进行混合，利用空气中的水分、氧气等吸入胶料中进行的室温硫化。

天然橡胶或通用合成橡胶可制成室温硫化胶浆（称为自硫胶浆），胶浆中加入二硫代氨基甲酸盐或黄原酸盐等超促进剂，不需要硫化设备。这类胶浆常用于硫化胶的粘接、制品修补工艺等，例如运输带的冷接工艺、力车胎的彩色标志线等。室温硫化型硅橡胶（缩合硫化型）在一定条件下，不需要加热分子主链的活性基团就能发生缩合反应形成交联结构。

4.2.2 冷硫化法

冷硫化法又称一氯化硫溶液硫化法。它是把制品浸入 2%～5%的一氯化硫的溶液中（溶剂是二硫化碳、苯、四氯化碳），浸渍时间从几秒到几分钟不等。因用此法制得的制品耐老化性不好，现在已经很少使用。

另外也有把制品置于有氯化硫蒸气的衬铅室中进行硫化的，此即称为氯化硫蒸气硫化。

4.2.3 热硫化法

热硫化法是橡胶工艺中使用最广泛的硫化方法，加热是增加反应活性、加速交联的一个重要手段。热硫化的方法很多，有些先成型后硫化，有些成型与硫化同时进行（如注压硫化）。

4.2.3.1 间歇式硫化

(1) 热水槽硫化法 此法为直接常压硫化法，只需把要硫化的产品浸于热水或盐水（盐水沸点 110℃）中，适用于胶乳薄膜制品（乳胶手套、乳胶管、气球等）的硫化。例如，在热水中加入足量的超促进剂（二硫代氨基甲酸盐），而胶乳配方不需加入硫化促进剂。胶乳从温度为 75～85℃的热水中吸收促进剂，约经 1h 便可实现硫化。

一些大型化工容器衬里，因体积过大，也常使用热水硫化。热源可以是电、蒸汽等。

(2) 烘房、烘箱热空气硫化法 此法也为直接常压硫化法，一般有两种方式：一种是把半成品放在加热室中加热硫化，如胶乳浸渍制品常用此法；另一种是烘箱硫化，适用于某些特种橡胶制品（如硅橡胶、氟橡胶制品）的二次硫化，例如硅橡胶的二次硫化的条件为（180～250℃）×(8～24h)，氟橡胶的二次硫化条件为（200～250℃）×(12～24h)，为了使一次硫化的残余物质尽快挥发，热

空气保持与外界不断地循环。热源可以是电、蒸汽等。

(3) 硫化罐硫化 用蒸汽、空气或蒸汽-空气混合介质硫化橡胶制品，一般是在加压的硫化罐中进行。在一些场合下，硫化罐硫化也可在热（过热）水、氮气或其他气体介质中进行。最广泛应用的是在蒸汽介质中硫化，蒸汽价廉，使用安全，硫化过程也易于控制。

硫化罐可按其大小（直径和长度）、主轴线的位置（卧式和立式）、管壁的结构（单壁和双壁）、罐盖闭锁机构的类型（活动栓式和错齿式，即快速操作的闭锁机构）和加热方式（蒸汽夹套、蛇形管、电加热或强制循环热载体）分类。硫化罐一般装有辅助设施（水、汽、空气的供排阀门以及安全阀和单向阀），并装有压力、温度和硫化时间的自动调节器（指令仪器）和各种辅助装置（轨道、支架等）。

硫化罐硫化是间歇性硫化过程，加热是非稳态的。一般来说，硫化过程包括几个连续操作：装罐和关闭罐盖（一次性或分阶段）；升高罐内的温度和压力；在规定的温度、压力和时间下硫化制品；降低罐内压力；打开罐盖并卸罐取出制品等。在一些场合下，要在出罐前将制品在罐中冷却。

硫化罐是在压力下工作的容器，由国家硫化罐技术检验部门进行严格管理，由它们对硫化罐进行登记，发给安装许可证，并对使用实行监督。

根据硫化介质的不同，硫化罐硫化工艺又有如下几种主要硫化方法。

① 在蒸汽介质中硫化 该法是在关闭罐盖后，向罐内输入蒸汽。蒸汽要经过专用管路送入硫化罐，管路位于硫化罐的上部，在管路上部有一排或两排出汽孔。为使偶尔生成的冷凝水（例如在向罐内充汽时）不致四处飞溅，在蒸汽管末端要接上管子，管子下端装上斜槽，以保护制品不受冷凝水的影响。在装罐和出罐（装卸罐）时罐内充满空气。硫化前将罐内空气排出，因为蒸汽如与空气混合，会使罐内的压力升高，从而改变饱和蒸汽的温度及罐内的压力。此外，当硫化罐中有空气时，也会增加生成冷凝水的可能性。

在硫化初期，在较凉的未硫化制品表面上可能会形成冷凝水。此时，水汽透入橡胶内部，会在制品中造成气孔、鼓泡或分层。为减少冷凝水，要逐步充入蒸汽，空气从罐底的支管排出，因为空气的密度大于蒸汽，从上部输入蒸汽时空气就向下运动。采用带蒸汽夹套的硫化罐，也可减少冷凝水的生成。冷凝水中含有硫化物，所以从经济上不宜重复使用。在一些场合下，单壁硫化罐中安装蛇形管，也可明显减少冷凝水的生成。

为了消除可能出现的空气滞积区，要用蒸汽吹洗硫化罐。蒸汽介质硫化的特点是升温快，传热效果好，硫化效率高，温度分布均匀，硫化温度易控制，但制品易被水渍污染。对胶料的要求是硫化起点应快些，以防止制品变形。在 130～150℃蒸汽介质中硫化时，一般在 15min 内完成送汽，放汽也要逐步进行（一般为 10min）。

② 在滑石粉中的埋粉硫化 一些较长的薄壁（薄壁胶管）、中空或窄截面的

橡胶制品（如密封胶条），在自身重量的影响下，在硫化初期往往会发生形变。为了保持制品的形状，要埋在撒有滑石粉的圆盘中进行硫化。而且，还可利用滑石粉吸收硫化过程中生成的冷凝水，使其不与橡胶接触，以保证制品外观。圆盘一般要用金属盖盖好。为使硫化罐中的压力与圆盘中的压力相一致，可在圆盘或圆盘盖上开小孔。

③ 制品的缠布硫化　制品与水分接触时，可能会变色，出现斑点和生成气孔。一些制品在硫化前要缠上包布，在有些场合下则要缠上胶布甚至薄胶片，缠包的目的是防护橡胶制品免受蒸汽的直接作用，主要是防止橡胶制品在硫化开始时受热软化而变形。此外，缠布还可对橡胶制品加压，以保证产品的密致性。

一些胶管和软管需套在金属芯棒上硫化，在胶管半成品外部要缠上湿布条，包布在硫化过程中收紧，从而改善了成型。

制造印刷胶版时，要将胶版面对面相叠，缠卷在包布的转鼓上，外面再缠上其他布，并包上胶片，胶片有保护硫化制品不受潮湿的作用，所以在制品的两端应包扎特别紧密。一些在鼓上硫化的胶布也可用类似的包缠方法。

④ 在空气介质中的硫化　在空气介质中制品可在高压和低温或低压和高温的条件下硫化，因为空气的温度并不与空气的压力有关系。采用热空气作硫化介质或作热载体是受到一定限制的，因为空气在高温下能与胶料中的生胶积极作用，使硫化胶的物理机械性能下降。因此，当制品在空气介质中与空气直接接触时，宜在 130～132℃的温度下硫化。空气的导热性很差，在空气介质中的硫化时间很长，所以设备的生产效率较低。为了改进热交换，必须强化空气介质的循环。在空气介质中温度也难于达到分布均匀。

当在饱和蒸汽及蒸汽介质中硫化时生成的冷凝水对制品性能有不良影响时，这类制品可在空气介质中硫化。有色橡胶制品、带绒毛织物的制品和其他一些制品，一般可在空气中硫化。胶鞋在饱和蒸汽中的硫化条件为（138～143℃）×（38～40min）。

为了保证加热均匀以及制品密实，热空气需具有 0.3MPa 左右的压力，空气由空气压缩机充入硫化罐，同时保证罐内的温度均匀一致，需设置风扇进行循环。为了在空气介质中能进行较好的硫化，最好采用活性促进剂，特别是能放出硫黄的促进剂（如秋兰姆、多硫化合物或秋兰姆与噻唑衍生物并用）。采用二硫代氨基甲酸铅或二硫代氨基甲酸锌的效果较好。

也可以在热恒温箱及管道式硫化罐中进行无压热空气硫化制品。如硅橡胶、氟橡胶的二次硫化也常在热恒温箱中进行，这时，空气介质的温度为 200～250℃。

⑤ 蒸汽-空气硫化　一些制品只是在硫化初期不允许接触蒸汽，例如，为了防止蒸汽与上漆胶鞋的漆膜作用而失去光泽，就应在空气介质中硫化。但是，获得对蒸汽作用稳定的漆膜所需要的时间（硫化罐中的空气温度为 100～125℃）比进行全部硫化过程的时间要短得多。

考虑到这种情况，所以采用混合硫化的方法，即先在空气介质中、后在蒸汽介质中硫化。一般将上漆胶鞋放在专用小车内，装罐后向罐内输送（一般在10min 内）加热到120℃的空气，直到罐内压力升高到0.25MPa为止。在空气压力为0.25MPa和温度约为135℃（由蛇形管供热）下硫化30～35min，直到胶鞋表面形成光亮的漆膜。再在15～20min内向罐内输入蒸汽，罐内压力达0.3MPa，制品在蒸汽-空气介质中硫化15～20min，此时要加强循环蒸汽-空气介质。在约15min内放压，然后出罐。上漆胶鞋的整个硫化周期长达80～100min。

除上漆胶鞋外，在蒸汽-空气介质中也可硫化有色薄壁制品。硫化的总时间，进行每一硫化阶段的时间和条件，取决于制品的品种、胶料的组分、硫化罐的构造和其他一些因素。

(4) 用平板硫化机（模压）硫化 为了制造致密而精度高、构型复杂的橡胶制品，广泛采用平板硫化机模压硫化方法。采用这种方法可同时进行两个过程——胶料在专用模型内加压成型，然后在压力下进行硫化。在一些场合下，两个过程也可单独进行。

由于胶料具有黏流性质，所以能在压力下充满模型。为了改进胶料的流动性，可将胶料预热，胶料一般是装入热模中。应该注意，胶料在成型过程中尚未完全流动（到充满模型）之前，不应该发生早期硫化。

在平板硫化机上加压硫化制品可用单巢模，对小规格制品可用多巢模。模型的大小可按最大利用加热板面积来确定。为了便于操作，也可按质量确定模型尺寸。选择制造模型的材料时，要考虑到对材料的强度、耐磨性、低成本、化学稳定性、容易高精度加工、良好的导热性等要求。很多种牌号钢都能满足这些要求。

在设计模型时，必须考虑到被成型材料的特性，在压力下的热膨胀和热收缩系数，胶料在模型中流动时的摩擦系数，以及要容易从模型中取出成品。

为了在模型中硫化出高质量的制品，平板硫化机的压力及加热板表面的温度必须恒定。

可用专门的控制箱手动、半自动或自动控制平板硫化机。

在热板内安放专门的加热元件，就可以用电加热平板；用温度调节器可自动调节热板温度在±3℃范围内。用电加热时，热板容易加热到任一温度。当继电器的调节精度不够时，热板的表面温度会不一致，从而降低硫化制品的质量。

电加热的缺点：热板升温时间较长，热板表面的温差也比用蒸汽加热的大。在模压硫化过程中，模型壁从热板上得到热量，再直接加热胶料。由于模型材料的导热性高，被硫化制品表面的温度实际上等于模型的温度。硫化温度、硫化时间的选择与制品的尺寸、胶料的成分、特别是与聚合物及硫化剂的性质有关。

因为模型材料及胶料的温度膨胀系数是不同的，硫化橡胶制品的尺寸与模腔的尺寸也有所差异。生胶的热膨胀系数比金属的大，所以制品的尺寸小于模腔的尺寸。以百分比表示的模腔和制品的尺寸之差叫收缩率。收缩率主要取决于模型

材料和胶料的温度膨胀系数之差以及硫化温度。可以用下式近似地计算收缩率 S：

$$S=\Delta T(K_1\Delta A+K_2\Delta F+K_3\Delta H)$$

式中 ΔT——硫化温度与室温之差；

K_1，K_2，K_3——胶料各组分的体积分数；

ΔA——生胶与模型材料的热膨胀系数之差；

ΔF——填充剂与模型材料的热膨胀系数之差；

ΔH——溶于橡胶中的各种物质与模型材料的热膨胀系数之差。

一般来说，系数 ΔF 和 ΔH 是很小的，所以收缩主要与胶料中的生胶含量及硫化温度有关系。各种材料的热膨胀系数见表 4-4。

表 4-4 各种材料的热膨胀系数

材料	热膨胀系数/℃$^{-1}$	材料	热膨胀系数/℃$^{-1}$
天然橡胶	216×10^{-6}	丁基橡胶	194×10^{-6}
丁苯橡胶	216×10^{-6}	填充剂	$(5\sim10)\times10^{-6}$
丁腈橡胶	196×10^{-6}	钢	11×10^{-6}
氯丁橡胶	200×10^{-6}		

为了制得尺寸精确的制品，设计模型时必须考虑硫化胶的收缩率。

在硫化制品表面的分模面处有毛刺和流胶边等缺陷，这是因为半成品的体积与模腔的体积有差别，以及模型设计上的缺点造成的。要用专用机械或其他方法修整制品上的毛刺及流胶边。在设计模型时，要尽可能使制品的工作表面不与分模面重合，即在工作面上要没有毛刺和流胶边。

平板硫化机的生产率取决于硫化时间、放在热板上的模型数量、模型中的模腔数目，以及从模型中取出制品和装入胶料所必需的装卸模时间。在强化硫化条件及提高硫化温度时，装卸模时间就成为提高平板硫化机生产效率的主要因素。

要尽可能使装卸模的过程机械化，以缩短辅助操作时间，减轻劳动强度。要将模型安放在活动板上，用专门的液压启模器或电磁启模器打开模型，用气动装置从模芯上取下成品并装上未硫化的半成品，用喷雾器将模型涂上脱模剂。这样装备的平板硫化机就有可能实现模压硫化过程的完全自动化。

脱模（润滑）剂、粉状隔离材料以及橡胶中迁移出来的硫黄会逐渐沉积在模型壁上，生成积垢。必须经常清除积垢，以保证硫化制品的质量。可以用热碱液、焙烧、喷砂等方法处理模型表面，再用硬刷、超声波处理等方法清洗模型。

传统模压硫化的缺点：过程的劳动量大；必须使用比成品重量大的半成品，所以废胶（流胶边）量大；硫化厚制品时质量不均匀；要后处理制品（去边）。采用注压法生产制品，可以消除上述的大部分缺点。

如果在传统的平板硫化机上添设抽真空（排气）装置，便能使胶料在硫化中处于负压状态下流动，充满型腔，并在加热、加压下完成硫化（图 4-2）。所得成品与用常规平板硫化机制得的产品相比较，具有接痕处无氧化表层、熔接更为

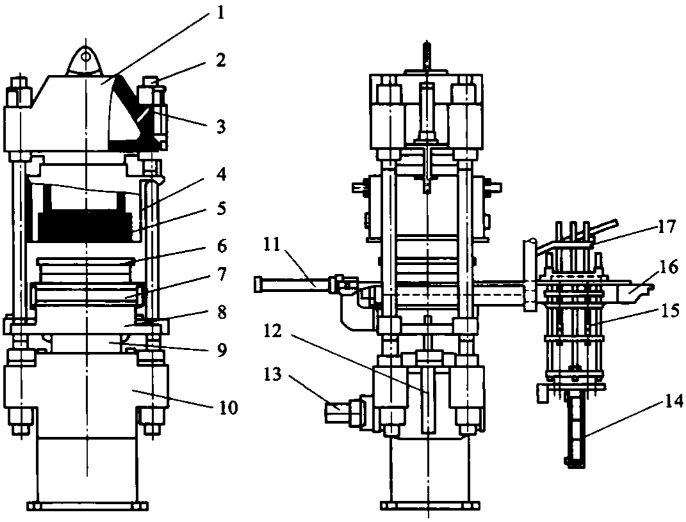


图 4-2 抽真空平板硫化机

1—上横梁；2—立柱；3—真空罩升降缸；4—真空罩；5—上热板；6—上模板；7—下热板；8—平台；9—柱塞；10—底座；11—推模缸；12—辅助油缸；13—充液阀；14—开模油缸；15—开模顶杆；16—导轨；17—开模顶板

良好、成品内部不存在气泡、外观没有缺陷等优点，使产品的总体质量得到提高。从工艺操作角度衡量，抽真空平板硫化机的自动化程度也更高，包括开模、脱模及上模翻转等动作都实现了自动化。把这些功能汇集在一起，能使模型制品的劳动生产率大幅度提高，工人劳动强度明显降低。特别对于体积小、穴数多的产品（典型例子是药用瓶塞）更为适宜。

平板硫化机模压硫化工艺的应用范围很广，常用于各种胶带、胶板、密封制品、模压胶鞋以及各种模型制品的硫化。

(5) 用个体硫化机硫化 个体硫化机是带有固定硫化模型的特殊构造的硫化机，主要用于硫化大规格汽车外胎，以及硫化内胎、垫带、工业制品以及某些品种的胶鞋。个体硫化机的最大特征是模型与机体连在一起，半边模型装于固定的部分，另半边模型装于可动部分。

个体硫化机按构造可分为单模、双模和多模，前两类用于硫化大型制品，多模硫化机则用于硫化小规格工业制品。按照加热方式，生产用的个体硫化机有蒸汽直接输入罐内的自动罐式硫化机，以及通过蒸汽夹套加热模型的硫化机。硫化机装有杠杆安全器及闭锁装置，以防止硫化机在增高内压时被打开。

以轮胎外胎硫化为例，介绍个体硫化机的硫化过程及特点：在硫化过程中，所有外胎的部件都结合成一个整体，从而获得一定的形状。为了保证硫化所必需的内压，采用了内部弹性模型，即所谓水胎，放在外胎里面。水胎是一个增厚的

空心橡胶圆环，装有气门嘴，通过气门嘴向水胎内腔送入过热水和蒸汽。在输入过热水前，水胎一般要用饱和蒸汽预热。

将已定型的未硫化外胎装上水胎，放在硫化机的下半模，然后将水胎的气门嘴通过专门装置（管接头）与管路系统连接。根据预定的硫化条件，由管路系统输送必需的热载体或压力传递物质。然后用（曲柄）连杆机构关闭硫化机，此时两个半模的模壁合拢。

为使水胎加热，先向水胎内腔输入达 1.3MPa 压力的饱和蒸汽，然后输入 2～2.5MPa 压力的过热水，其温度为 175～180℃，保证向外胎施加的压力，并使外胎完全定型和硫化。在有压力的过热水作用下，水胎膨胀，使未硫化外胎紧贴在硫化模型的表面，外胎表面得到清晰的花纹，并在硫化过程中结合成一个整体。

在外胎硫化时，向个体硫化机的蒸汽室输送 140～170℃的饱和蒸汽。硫化的时间取决于外胎的尺寸和采用的热载体参数。硫化结束后，从水胎排出过热水，从硫化机蒸汽室排出饱和蒸汽。在一些场合下，要将硫化好的外胎在压力下冷却，为此，要向蒸汽室及水胎内腔输入冷却水。从蒸汽室和水胎排出热载体后打开硫化机，并取出硫化好的外胎。

个体硫化机安有自动控制器，它按程序使开启和闭合硫化机的自动仪表、向蒸汽室及水胎输入蒸汽的自动仪表、向水胎供应过热水和冷却水或从水胎排出过热水和冷却水的自动仪表、冷却硫化模型的自动仪表等。层数少的外胎可在带有蒸汽夹套加热模型的个体硫化机中硫化。从热力站向上、下硫化模输送一定温度或一定压力的蒸汽，用过的蒸汽返回热力站，由汽水分离器除去冷凝水，热力站由自动控制系统控制。可以将用过的蒸汽与新蒸汽混合，再用于生产中，实现对蒸汽的循环再利用。

硫化模型壁表面的温度都是相等的，所以厚度不等的外胎各部分的加热情况是不同的：薄的部分（帘布层）加热很快，厚的部分（胎面、胎圈）加热较慢。水胎内输入蒸汽和过热水，通过水胎加热，可以改进外胎加热的均一性，但仍不能完全克服上述缺点，所以胎冠部分往往出现一定的缺陷。

在个体硫化机上硫化内胎时，加压介质（压缩空气）经过气门嘴直接输入内胎里面，而压力为 0.5～0.8MPa 的热载体（饱和蒸汽）则通入蒸汽室内腔。

轮胎工业已广泛使用个体定型硫化机，使外胎的预成型（定型）和硫化在一起进行。外胎由专门的橡胶囊定型，胶囊在硫化时又起水胎的作用。将生胎预热到 70～80℃，可使它易于定型并缩短硫化时间。

采用个体定型硫化机可以简化工艺过程，提高设备的生产效率，减少对设备和中间运输的投资，减少生产面积。个体定型硫化机的使用效果与胶囊结构的可靠性和胶囊的使用寿命关系很大，如果经常更换胶囊，会增加设备的停工时间，降低劳动生产率。

各种规格的定型硫化机的标牌上都有模型数量、每个模型受的最大总压力

(t)、蒸汽室的内径、安装面之间的最大和最小距离。例如 Bϕ-2-200-1310-240/353 定型硫化机有两个硫化模型，每个模型的最大总压力为 2MN，蒸汽室直径为 1310mm。

生产的定型硫化机有单模和双模两种，蒸汽室内径为 94～2200mm，一个模型所受的最大总压力为 1～7MN。

(6) 立式压力硫化罐硫化法 立式压力硫化罐又称罐式硫化机。它是由立式硫化罐与水压机相结合的硫化设备，在罐底装有水压柱塞，使硫化模型产生上、下升降和压力锁模。可在水压机的加压作用下同时硫化多个模型橡胶制品。将一些大型模压制品以及汽车外胎放入模型中，将模型依次叠放，由直接通入立式硫化罐中的饱和蒸汽加热模型，由水压机提供 13.2MPa 的锁模力。此外，还用过热水从制品内部（水胎）加热加压，以保证制品致密、花纹清晰，并使制品受热硫化均匀。

立式压力硫化罐按结构可分为：活罐式钟形小规格硫化机，用于硫化橡胶工业制品；活盖不动罐式硫化机，罐盖带有错齿式闭锁结构。后者主要用于硫化外胎及其他大型制品。每一个立式压力硫化罐都安有测量和控制硫化温度和硫化时间的控制测量自动仪表，以及排除冷凝水及向模型输入冷却水的自动控制系统。活盖不动罐式硫化机的技术特征见表 4-5。

表 4-5 活盖不动罐式硫化机的技术特征

项目	AII-115-690	AIIY-330-1600	AIIY-650-2000
罐体内径/mm	690	1600	2000
最大压力/MN	1.15	3.3	6.5
罐体内最高蒸汽压/MPa	0.6	0.7	0.7
液压系统压力/MPa	12	13.5	12
升降台(活塞)工作高度/mm	610	2400(4575)①	2560(4560)①

① 硫化罐也可用于硫化外胎。

在立式压力硫化罐中硫化外胎时，将装有外胎和水胎的模型依次安放在升降台上，直到装满硫化罐为止。根据外胎规格，一罐的模型数量可达 16 个。

罐式硫化机硫化轮胎外胎的操作程序为：将外胎半成品装模、合模、装罐，装罐完毕盖好罐盖，在水压机提供高压水锁模后，于水胎中充入高压过热水，提供外胎硫化内部的温度和压力。然后向罐内输入饱和蒸汽，直至温度升至预定的硫化温度，并在此温度下持续硫化使其达到正硫化。正硫化结束后，先排出罐内的蒸汽，然后从水胎排放出过热水，用冷却水来冷却水胎和模具，对于尼龙轮胎冷却至 80℃左右（工艺上称为后冷却），以防止尼龙收缩影响制品尺寸和形状。冷却后出罐、启模、扒外胎、修边。

在立式压力硫化罐中硫化外胎及其他大型制品时，一个必要的条件是在硫化开始时要排出空气。空气应从立式压力硫化罐下部的阀门排出。如果只通过（硫化罐罐盖上的）上部孔排出空气时，空气会带走蒸汽，蒸汽的分压力就会下降，

立式压力硫化罐中的温度也就会发生变化。蒸汽中含有空气会降低传热系数（蒸汽中含有 5%的空气时，传热系数可降低 25%），从而会使外胎胎圈部分的加热情况变坏。

此法的优点是可以较均匀地硫化大型制品，因为此时的模型从四面受热，而使用平板硫化机时，模型只从上、下热板两面受热。立式压力硫化罐结构简单，占地面积小，单台设备产量大。但过热水和蒸汽消耗量大，劳动强度大。

(7) 流动（传递）模压硫化法 移模硫化是压力机硫化的新发展，它是利用移模柱塞的压力通过浇口把胶料挤入模型内硫化。移模硫化方法：先将模具闭合，然后借助移模柱塞的压力通过浇口把胶料挤入模腔，平板加压硫化。由于注压压力很大，所以胶料呈现很大的流动性，使零件致密性高。

这种方法实际上是模压硫化的发展，它不需制造半成品，但胶料需要进行预热或在注胶筒中加热，才能顺利注压。其硫化条件基本上与模压硫化相同，但胶料在模型中的滞留时间比模压的要短，是介于模压和注压之间的方法。从橡胶的流变性能分析，胶料属于非牛顿流体，其黏度随剪切速率的增大而降低。平板模压法剪切速率较低（冷压），为 $1\sim10s^{-1}$；而注压法剪切速率较高，为 $10^3\sim10^4s^{-1}$，移模法则介于两者之间。

(8) 注压（注射）硫化法 注压硫化是移模硫化的发展，它是利用注压机的注射筒，把胶料自动注入模型中，并通过移模装置自动装卸模型，实现操作自动化。

注压硫化工艺是指将加热的、具有良好流动性的胶料通过专门的进胶系统注入闭合的模型，并在模型中硫化的工艺过程。它是借助于注射成型机实施的一种新型成型硫化方法。

注压硫化工艺对于胶料的工艺性能有着严格的要求，胶料在注射温度和注射压力下应具有良好的流动性，流动时的弹性形变要小，充满型腔后的弹性恢复要迅速，以保证硫化后的制品膨胀收缩小，无内应力存在。此外，还要求胶料既有足够的抗焦烧性，又能高速硫化。通常，120℃下的焦烧时间为 10～30min，硫化速率为 3～8min 的胶料最适用于注压硫化。目前，热塑性弹性体的注压成型最为成熟。

橡胶注射成型机常用的有螺杆式、柱塞式、往复螺杆式和螺杆预塑柱塞式等，如图 4-3 所示。其中，常用的是往复螺杆式和柱塞式两种。在螺杆式注压机中，注压期间所需要的胶料总在通过螺杆喂料自身加热。而柱塞式注压机则有相当多的胶料在加热之后，分批陆续通过柱塞加到模型中。目前实际使用中，这两种注压机数量几乎相等，问题是究竟选用哪一种注压机更合适。

橡胶注射成型机的工作周期包括：注射供料装置移向模型或后退，将胶料注入模型或将胶料充满注射料筒，打开或闭合模型，从模型中取出制品或硫化制品。由于胶料硫化时间通常大于注射及开闭模时间，因此应采用多工位合模装置，以提高生产效率。

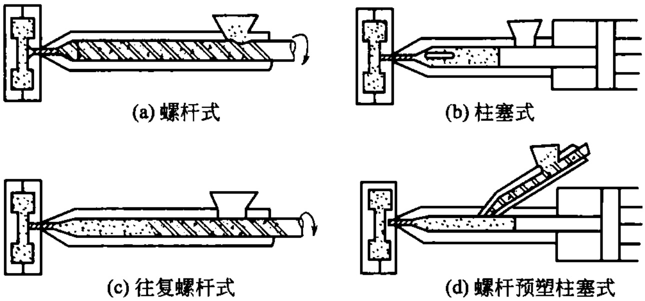


图 4-3 橡胶注射机结构分类示意

注压加工在经济上的优越性（甚至比通用的平板硫化机模压还要好）在于模压周期能缩短。也就是说，在一定的注射和挤出时间下，硫化时间要尽量缩短。硫化时间的缩短不仅取决于促进剂用量的增加和硫化温度的升高，而且在很大程度上也取决于胶料进入模型腔穴时的温度。这一因素随制品厚度的增加而显得更加重要。按照理想条件，胶料进入腔穴时最好已达模型温度，这样就不需要像通常硫化过程那样由模型向胶料传递热量。因而模型的唯一目的就是保持胶料原来的温度。这样，即使是厚制品也可以在短时间内达到均匀一致的硫化。由此可见，螺杆式注压机较柱塞式注压机更接近这种理想的硫化条件。

应该说明，若胶料在硫化温度下进入模型腔穴，只有当在射出口处就达到比较高的温度时方有可能。用螺杆式注压机时，螺杆内的胶料约为 120℃，从注射口出来的胶料温度可上升至 140℃。当胶料通过注射口和进胶道时，由于摩擦，温度可以再上升，例如达到 180℃。温度的升高在一定程度上也取决于反压。用柱塞式注压机时，胶料在机身内停留的时间较长，因此只能预热到 70～80℃，否则有可能产生焦烧。

尽管胶料离开注射口时比在机身内的温度要高一些，但与螺杆式注压机相比，仍低得多。所以在注压过程中欲使温度上升的水平与上述水平一样是相当困难的。通常应用这种类型的注压机时，有意选择比较长、比较窄的进胶道，所用胶料黏度也比较高。这样可使胶料在注射过程中与热的模型表面更加充分地接触，摩擦也比较大，而有助于使胶料达到所需要的温度。可是，由于注射时间增加，或者需要比较高的注射压力，胶料必须有特别好的抗焦烧性能。所以，这也意味着注压过程更加困难。此外，因为注压压力比较高，注压部件和模型关闭部件的机械设计就要更加坚固。

注压胶料的配方原则一般是要求在离开注射口时黏度尽可能低，使胶料能够迅速注射而又不致产生焦烧危险。尤其应该防止在机身开口处即注射口处的焦烧，因为这里的焦烧危险性最大。解决黏度非常低而又不焦烧这一矛盾时，比较好的方法是合理选用黏度低的生胶类型，所用的橡胶在注压前能通过塑炼降低黏度使其适合注压要求。也可以在相当大的程度上采用一些合适的胶料配方，配方

中应有一些惰性或半惰性填充剂、增塑剂、大大迟延硫化的促进剂和防焦剂。据报道，给常用的各种橡胶（包括天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、异戊橡胶）加入有规立构聚丁二烯（如 Buna CB），就能使注射时间大大缩短。这不仅能使注压生产既快又好，而且也特别安全。

由于注压中采用高温，因而不宜加入硫化速率很快的促进剂，也不宜使用很高的硫化温度，其目的是保证胶料具有足够的操作安全性。为了尽可能提高注压温度，门尼焦烧时间应在 10min 左右。因此，采用次磺酰胺类促进剂，或者使其与秋兰姆（如二硫化四甲基秋兰姆）、二硫代氨基甲酸盐（如 *N*-五亚甲基二硫代氨基甲酸锌）和胍类（如二苯胍）并用，可以取得很好的效果。

与平板硫化机模压硫化相比，注压机有如下优点：产品具有很好的致密性、物理机械性能好、尺寸精度高、质量优异。取消了坯料准备，综合了成型和硫化过程，如使用“无飞边”模具时，硫化后的成品没有飞边、注胶，无需再做修边，从而简化了生产工艺，并节省了胶料。成型周期短，胶料在注射时已经被加热，内外温度均匀，可采用高温快速硫化，具有很高的生产效率，注射过程可以全部自动化，劳动强度降低。尽管注压机和注压模具造价高，但用注射法生产大批量制品的成本仍低于模压法。因此，注射成型是橡胶制品生产的一种发展趋势。

(9) 动态硫化法 动态硫化是指橡胶与塑料两类高分子材料在高温及动态条件下通过相互作用，在性能上达到兼顾和互补。具体做法是在加热和机械剪切力的共同作用下对它们进行共混，目的是既保证塑料组分在高温下呈现良好的流动性，便于加工，又让橡胶组分在共混的动态条件下完成硫化，以获得橡胶的各项特性（包括可交联、高弹性、小变形等）。动态硫化的出现，有助于简化胶料在加热、硫化过程中的加工程序，又可以节省能耗。它的特点是把橡胶和塑料两类高分子材料通过加热共混，得到橡塑两相并存的共混体。然后，通过常规硫化设备完成硫化。

在动态硫化的全过程中，随着两相比例的变化，它们之间的状况也随之不断地变化。例如，在 PP/EPDM 共混物中，当两相之比为 80∶20 时，PP 为连续相，EPDM 为分散相；而当两相比例变为 20∶80 时，则 EPDM 为连续相，PP 为分散相。

迄今为止，动态硫化采用的橡胶主要有三元乙丙橡胶（EPDM）、丁腈橡胶（NBR）、溴化丁基橡胶（BIIR）等；而在塑料品种方面则几乎全部采用聚丙烯（PP）。按甲基的排列位置，聚丙烯可分为等规、间规和无规三种。

等规和无规的品种采用动态硫化，各有所长，但也各有不足之处。等规聚丙烯具有较高的结晶度和机械强度，即使少量并用，也能提高橡塑并用体的动态模量和机械强度。但由于其玻璃化温度较高，使并用胶的低温性能较差。无规聚丙烯不结晶，分子量低，有助于改善胶料的加工性能和降低收缩率，价格也相对便宜，但并用无规聚丙烯会降低力学性能。

从 20 世纪 70 年代起，国外孟山都（Monsanto）、埃克森（Exxon）等公司

即开始从事动态硫化的研究和开发，推出了相应的产品。我国有关科研院所和高校（如华东理工大学）也开展了这方面的研究工作。

20世纪末，美国孟山都（Monsanto）公司的柯兰（Coran）先生首先提出了动态硫化的理论及制备工艺。按照他的设想，动态硫化是将橡胶和塑料共置于具有高剪切力的高温炼胶机中进行机械共混，得到两相均匀的共混物。硫化工序可以采用橡胶硫化通用设备（例如平板硫化机、注压机）和模具进行。整个操作过程包括以下几个方面。

① 制备橡胶母炼胶。把配方中所列的生胶、填充剂及除所有硫化体系以外的配合剂都投入密炼机混炼。待混合均匀、薄通5～7次后出片。

② 塑化聚丙烯。将聚丙烯加入密炼机中，转子的转速为70r/min，使聚丙烯在高速、高剪切力的作用下熔融、塑化。然后，加入上述橡胶母炼胶进行共混。

③ 待两相之间混合均匀，最后加入硫化体系的各组分（硫化剂、促进剂），在密炼机内完成动态硫化。

④ 将上述动态硫化胶料（已硫化但未制成成品）置于模具中加热（180℃）、加压（10MPa），制取成品。

4.2.3.2 连续硫化工艺

随着橡胶压出制品的不断发展，为了提高产品质量，增加产量，在大批量生产同一规格或尺寸相近的制品时，可使硫化过程机械化和自动化，建立流水线和连续硫化装置，以获得较高的劳动生产率。如密封条、纯胶胶管、电线电缆等都逐步采用连续硫化工艺。其优点是产品不受长度限制，无重复硫化，能实现连续化、自动化，提高生产效率。

常见的连续硫化工艺如下。

(1) 热空气连续硫化室硫化法 这是一种常压硫化方法，主要应用于硫化胶布、海绵胶条（管）和胶乳制品。制品连续通过硫化室进行加热硫化，硫化室可分为三段：第一段为预热、升温，将制品加热到硫化温度；第二段为恒温硫化，制品于该段内的停留时间可以通过调节制品运动速度的方法加以调节；第三段为降温冷却，以便于制品的收卷。硫化室可采用间接蒸汽、电、红外线等加热。

(2) 蒸汽管道连续硫化法 此方法的特点是使制品连续地通过密封的硫化管道进行硫化。硫化管道与压出机相连，制品经压出后直接进入硫化管道，管道中通入高压蒸汽，管道尾部由高压冷却水进行冷却。硫化管道的两端都安装防止发生蒸汽泄漏的密封装置，一般采用迷宫式垫圈或水封法密封。这种硫化方法主要用于硫化胶管、电缆、电线等两端易于密封的制品，卧式蒸汽管道连续硫化示意如图4-4所示。

对于电缆硫化，其过程如下：外套经压出并套上电缆以后，即进入与压出机直接相连的蒸汽管中，管内蒸汽常在6～12MPa（表压），偶尔也用20MPa（表压）以上的压力。蒸汽管可用一个适当的密封装置与冷却水管相连，也就是说，蒸汽管本身最后可以成为冷却水管。

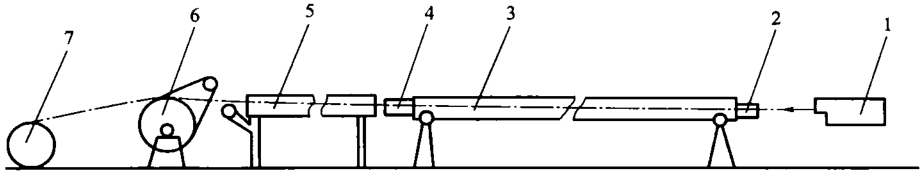


图 4-4 卧式蒸汽管道连续硫化示意

1—挤出机；2,4—防泄装置；3—蒸汽管道；5—冷却槽；6—牵引装置；7—卷取装置

管子的长度不仅取决于电缆的尺寸及外套的厚度，而且在很大程度上也取决于促进剂的选择，尤其依赖于蒸汽压力的高低。

通常都采用水平式蒸汽管，但也有使用倾斜和垂直式蒸汽管的。

由于橡胶导热性能差，电缆外套超过一定厚度时就不能使用连续硫化。但是用这种方法硫化中等厚度的电缆外套则不比硫化薄外套差。

为蒸汽管硫化而选择的促进剂，必须具备硫化平坦线非常宽、操作完全性高以及在高温蒸汽中几秒内就开始硫化等性能。次磺酰胺类属于此种促进剂。虽然在模压中流动时间长，但在蒸汽中，特别是当它与秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用时，作用特别快。

(3) 液体介质连续硫化法 硫化介质为熔融合金（锡 42%、铋 58%），熔点为 150℃；或者采用熔融盐（硝酸钾 53%、亚硝酸钠 40%、硝酸钠 7%），熔点为 142℃，沸点为 500℃。硫化时先将硫化介质以电加热至 180～250℃，然后通过半成品（通过时间依胶料的硫化条件而定），便可进行连续硫化。

最近，热液体连续硫化方法受到很大的重视。它特别适合于压出制品。此方法的基本原理非常简单。压出制品一旦离开压出机口马上进入一个盛有热液体的槽中，从槽的末端出来时，已经硫化完毕。

与硫化罐硫化相比，液体硫化的优点是不但能生产无接头压出制品，而且废品率下降。用此方法硫化的压出制品一般外观好，硫化时间也可以缩短。废品率低的原因是在多数硫化介质中压出制品的形变和畸变要比硫化罐小得多。

此方法废品率低的另一个原因是压出制品的尺寸可以在制品取出硫化浴时立即加以标定。而在硫化罐中硫化时，外形的标定只能一批一批地进行，如不合格，则可能整批报废。

液体硫化的压出制品外观特别漂亮，因为它不需要撒粉剂，也没有冷凝水所形成的水斑。

一般来说，硫化介质的热传递非常好，而且可以采用高温硫化（200～300℃），因此可使制品很快地硫化。

综上所述，液体硫化方法的优点为：①连续压出；②无需半成品输送；③热损失小；④无需贵重的设备用以支撑压出制品；⑤废品率低；⑥节省人力；⑦压出制品外观好。

这种方法的缺点是：①有除气区的压出机压出速度要比一般压出机低；②要消耗盐，盐用量取决于制品的类型、压出速度和硫化温度；③必须标定和调整硫化浴的成分；④由于采用盐浴，因而增加了危险性。

液体硫化的机械设备是一条长槽，由一条钢带通过长槽运行。长槽靠近压出机，制品在钢带下面压出后即被钢带压人盐浴。液体介质硫化过程示意如图 4-5 所示。

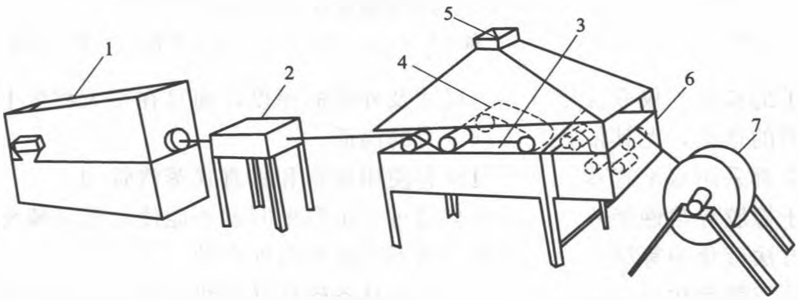


图 4-5　液体介质硫化过程示意

1—挤出机；2—表面处理；3—胶料；4—环形带；5—排气罩；6—洗净槽；7—卷取装置

槽的长度不仅取决于硫化速率和硫化浴的温度，还取决于压出机的容量，亦即半成品通过压出机口型的速度。这一速度又必然依赖于压出制品的体积。鉴于硫化温度特别高，压出制品在硫化浴中经过的时间不宜大于正硫化时间。因此，压出速度必须结合制品经过硫化浴的时间，加以仔细调整。

硫化浴的介质有皮里列 1943 年提出的金属混合物，也有杜邦提出的特别适合于氯丁橡胶的所谓 HI-TEC 共熔盐，还有聚亚烷基甘醇、甘油和硅酮（聚硅氧烷）流体等。

熔融液硫化的主要问题不在硫化过程中，而在压出阶段。由于硫化压力非常低，难以避免由胶料中空气和水分引起的气孔。显然，胶料中水分和空气的含量与填料及加工方法密切相关。一般来说，气孔与未硫化胶的硬度成反比。多数气孔是由胶料中的水分引起的。根据实验，胶料中加入干燥剂能大大减少气孔。例如加入 8%的生石灰，在 160℃时气孔就从 87%（这是不用干燥剂的水平）下降到仅有 1.8%。混炼时进入胶料的空气所造成的残余气孔比较难于消除。在某些新型压出机中，残余空气被机身中真空区域抽出而排除。防止真空槽沟被堵塞的问题是很重要的，这取决于机械设计和橡胶胶料温度控制的方式。

压出温度对气孔度有相当大的影响。一般在高温盐浴中容易产生气孔的胶料，当压出温度升高时就无需低温硫化。硬胶料要比黏度很低的胶料容易排气。在真空装置前方小锁圈处升高温度，必须特别小心，以防焦烧。

用带有真空装置的螺杆压出机制造中等厚度的一般制品时，若螺杆以最高速度开动（60r/min），压出速度可达 12m/min。因此浴温和胶料的硫化体系必须按硫化时间为 30s 进行调整，因为压出制品必须在这一段时间内完成硫化。如果

硫化不能在这段时间内结束，比如乙烯/乙酸乙烯酯橡胶，硫化时间为 1.5min，那么压出速度就应降低或者使制品在硫化浴中停留较长的时间。

此法常用于胶管、胶条、电缆以及其他型材的硫化。

(4) 沸腾床连续硫化法　沸腾床是指以在热空气流中悬浮、直径为 0.15～0.25mm 的玻璃珠或粒径为 0.2～0.3mm 的石英砂为硫化介质的装置。在受热空气流的吹动下，固体粒子悬浮于气体中翻动，形成沸腾状态的加热床。沸腾床可用电热或过热蒸汽等加热，使其达到 200～250℃。呈沸腾状态的介质可以像液体一样流动，并具有良好的传热性能，通过的半成品被沸腾床介质覆盖，达到加热硫化的目的。常用的沸腾床由若干个单元槽组成，可以硫化压出的橡胶制品。

上述沸腾床硫化与液体硫化浴相同，可以用于压出的制品的硫化。例如，粒子可用直径为 0.13～0.25mm 的小玻璃珠：疏松的玻璃珠层含有 40%的空气。空气流经该层时，使其膨胀 10%，这时空气比例可达到 45%左右。如果玻璃的密度是 2.6g/mL，则此时沸腾床的有效密度即为 1.5g/mL。当气体流经离子层，而使压力下降到与粒子底部表面单位面积的质量相等时，粒子层就变为沸腾床。气体压力再高，床就产生膨胀。床的底部表面所需的压力取决于该层的深度，并随深度线性增加。例如深度为 15.2cm 时，有 1.725kPa 的压力，而当深度为 609.6m 时，则有 684.432kPa 的压力。流动速度与粒子之间的流动阻力有关，而流动阻力又随粒子大小的增加而上升。为了得到所需要的压力，就必须有足够的阻力。在流化床中用作热传递介质的气流大约是最低流体化所需气流的 2 倍。

沸腾床的热传递与粒子的组成材料无多大关系，而主要取决于流态化程度和支持气体的比热容。

与热空气连续硫化法相比，由于沸腾床的热导率比空气大 50～100 倍，所以硫化速率快，硫化装置也小。与盐浴连续硫化法相比，沸腾床使硫化介质呈悬浮状态的空气压力是很低的（层体高 15mm 时的压力为 1.7～1.8kPa)。它不会发生使制品截面受压变形的情况，可以硫化复杂断面的空心制品和海绵型材。为防止悬浮热载体粘在硫化制品上，需将压出后的半成品用隔离剂（滑石粉）处理。

水平及垂直两种类型的流体化床设备均有使用。

(5) 硫化鼓连续硫化法　鼓式硫化机是平板硫化机的一种发展，可以实现对厚度不同的运输带、V 带、胶板、地毯、橡胶油毡、一些胶布制品等长度大的平面制品的连续硫化，有效解决了平板硫化机分段硫化过程中产生的局部欠硫和过硫等质量问题，在节约能源的同时，降低了生产成本，提高了产品的合格率。

鼓式硫化机主要由主机、拉伸尾座、液压泵站三大部分组成。主要包括机架、主轴、加热鼓、被动鼓、压力网带、张力拉伸装置、大臂翻转机构、上下大臂耳板、液压泵站系统等零部件。鼓式硫化机的结构如图 4-6 所示。

鼓式硫化机硫化橡胶 V 带采用电加热，将主动鼓和壳加热，拉伸装置通过稳定的液压控制张力系统将压力网带张紧，上下对称大臂耳板翻转机构使压力网带呈环抱形，对橡胶 V 带硫化过程中加压，达到工艺要求，在主轴和被动鼓转

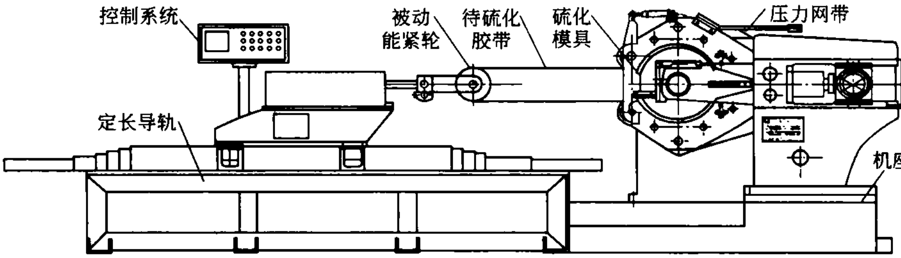


图 4-6 鼓式硫化机的结构

动过程对 V 带进行连续硫化。

鼓式硫化机的生产效率取决于制品的加热时间和硫化时间、鼓的温度及鼓的直径。国产 XHGL-500A 型鼓式硫化机直径为 500mm，硫化鼓有效宽度为 600mm，硫化 V 带长度范围是 2200～8500mm。鼓和壳的加热方式都为电加热，分三个区段自动控温，其特点是自动化程度高，各种参数控制精确，操作简便，模具可自由拆换，使用寿命长，生产成本低，性能稳定可靠。

单根包布式 D 型橡胶 V 带硫化的主要工艺技术参数为：外周长度 $L_{外}=L_{内}+2\pi h$（h 为带体高度），硫化线速度第一周期为 50mm/min，第二周期为 150mm/min；三个区段硫化温度均为 150℃；油泵压力的高压为 17～18MPa，低压为 11～12MPa。

该鼓式硫化机采用电加热的方式，在压力网带与带坯之间用耐高温聚酯薄膜隔离，既可防止带坯表面胶料渗入网带，又能提高带体表面光洁度。在硫化过程中，带坯随着主动轴而转动连续硫化，硫化过程采用液压拉伸，张力稳定，带体工作面光滑无接头，带体均匀。另外，由液压系统和压力网带对带坯产生 10～14MPa 的压力，致使带体致密度高，带体各部件间的粘接强度高。生产的 V 带在使用过程传动噪声小、传动率提高（15%～20%），使用寿命比平板硫化、硫化罐硫化的产品寿命长 2～3 倍。在鼓式硫化机上硫化汽车多楔带的生产技术正在研制开发之中，该技术一旦突破，汽车多楔带的生产成本也会大幅度下降，将给企业带来良好的经济效益。

由北京化工大学主持研制的 ϕ2000mm×3200mm 环形胶带鼓式硫化机，可硫化出几万平方米各种精密导带，最薄的为 0.7mm，表面精度为±0.01mm，长度和厚度不限，最大宽度为 3.15m，窄的可以在机上切开。由于硫化鼓采用镜面研磨，而且镀硬铬后抛光，压力带为不锈钢扩散淬火后研磨抛光，加之硫化鼓连续运转，并逐渐辊压硫化，鼓面温度均匀，所以硫化的导带表面极为光整，无任何气泡和明疤，而且经高温碾压后的层间粘接强度牢靠。

由于边辊压、边牵引、边加热硫化，不像大平板那样静压硫化，所以硫化后的帘布骨架得到充分的热伸张，使导带在印花操作时不再伸长变形，而且可用高强度的尼龙做布坯，使导带的挺性更好。鼓式硫化时，辊压胶料流动性好，所以

其配方的硬度可以提高，使导带的表面弹性更好。

鼓式硫化导带的成型是用单层涂胶、多层缠绕、伸张并扩布贴合，再连续牵引，并热压硫化，所以其帘布的实际接头只有一个（开始和终止）。这样，鼓式硫化不仅整体强度高，而且厚度均匀性好，导带的寿命也大大延长。

国产大型鼓式硫化机不仅可以制造新的印花导带（宽窄可以随机纵裁），而且可修复并翻新旧的印花导带，并可重新打磨、修补、涂胶，进行表面鼓式硫化。旧导带只要帘布骨架未断裂，均可修复一新。

(6) 辐射硫化 辐射硫化也称辐射交联，是指在辐射作用下，橡胶分子链之间生成交联键，形成网状结构的过程。辐射硫化在方法上不同于传统硫化，所采用的辐射源可以是 γ、β 和中子射线，也可以是电子束。通常可通过辐射剂量来控制交联程度。辐射硫化与传统硫化的区别主要在于胶料中不含任何硫化剂，但可获得相同的效果。

此外，还可以从以下几方面来区分：

① 传统硫化离不开热源，而辐射硫化在室温下进行，无需由外界供热；

② 在高能射线辐照下，橡胶分子同步产生链断裂和交联，形成横向的碳碳键，不同于传统硫化中产生的硫键；

③ 所得硫化胶不含其他成分，因而纯度高，交联键分布均匀；

④ 不会在硫化过程中产生有害的硫化物（如一氧化硫），有利于环境保护，硫化胶中也不含任何硫化剂碎片。

辐射硫化也可以借助于电子束（由电子加速器提供）来完成。其优点是可控度比高能射线高，可按产品的不同来调节辐照剂量。另外，电子束的定向性好，有较高的能量利用率。

为了节能降耗，目前多数倾向于在胶料中预先添加敏化剂。这样，即使大大减少了辐射剂量，仍能达到同样的交联效果。典型的敏化剂为 TAIC（三烯丙基异氰酸酯）。使用之后，辐射剂量可相应降低 3 个数量级，从而使成本大为下降。

综上所述，辐射硫化具有节能、降耗的优势，符合循环经济的要求。当然，要全面取代传统硫化还言之过早，但就某些特殊领域的特定产品而言，的确能产生很好的经济效益和社会效益。因此，近年来，在某些产品中，已达到工业化规模的应用。

① 天然乳胶的辐射硫化 很多乳胶制品使用时会接触人体器官，如各种导管、插管、避孕套、婴儿奶嘴等。采用传统的硫化方法势必添加化学助剂，对人体有害。改为辐射硫化则可彻底消除隐患。所以，乳胶制品成了辐射硫化的理想对象。在乳胶中加了敏化剂之后，辐射剂量降低了 200～1000 倍之多。另外，产品还具有生理无害及高度透明的优势。在盛产天然乳胶的马来西亚、泰国、印度尼西亚等国家，部分乳胶制品的辐射硫化已工业化。

② EPDM 硫化 主要应用于三元乙丙橡胶的电线、电缆产品，可大幅度提高产品的耐热和电绝缘等级。

③ 遇水膨胀橡胶　此类产品大量用于水坝、隧道、管道接口，起到防水、堵水和止水作用。

④ 汽车配件制造　橡胶汽车配件品种繁多，大到轮胎，小到密封圈，都对其做过辐射硫化的应用试验。特别在密封件上效果最理想，既可提高尺寸稳定性，又可防止受热后的形状变化。

(7) 微波硫化　微波是频率在 300～3000MHz 范围内的电磁波，因其频率超高，所以也被称为超高频，又因其波长（12.5cm）与无线电电波的长度（1～103m）相比相对短而微，所以也称微波。微波的最大特点是能穿透导电性能差的物体，使其内部升热，在橡胶制造领域可用于预热、硫化和废胶脱硫。

橡胶工业通常采用频率为 915MHz 或 2450MHz、波长为 12.5cm 的两种超高频电流。橡胶在超高频电场内自感应生热，因此，适合于厚壁或几何形状不规则的制品。微波加热的特点是升温快，能在 30s 内使橡胶从室温升温到 200℃。根据这一机理人们设计了微波通道装置，当橡胶半成品通过时，迅速升温到硫化温度。微波通道中配有两个圆形波导管及磁控管，橡胶在电场内能产生激烈的转/振动而获得热量。

微波加热的特点是加热从内部开始，微波硫化可避免内外层硫化程度的差异。由于其温度高达 200℃，因此，特别适合于硫化流程短的挤出制品连续硫化生产线。这类连续生产线过去采用低熔点合金浴、共熔盐浴、蒸汽、玻璃微珠等加热介质。这种方法往往有变形大、表面沾污（需清洗）等缺点。相比之下，采用微波时加热硫化周期可缩短 1/3，设备占地少（因设备长度缩短），制造成本也因此而降低。据测定，每小时可生产 350kg 橡胶挤出制品的微波连续硫化装置平均耗能 50kW，而同等生产力的盐浴硫化装置则耗能 180kW。

供微波硫化用的胶料的极性越大，则加热效果越好。为此，一般选择极性胶种（如丁腈橡胶、氯丁橡胶等）为主体材料。极性的助剂，例如炭黑（因表面含极性基团）有助于增加胶料的极性，因此适合微波硫化胶料的使用。

微波加热也可用于废胶脱硫，其最大特点是温度可调高到 250～350℃，5min 即可完成脱硫。

微波脱硫的优点如下。

① 节能　对废胶粒子的细度要求低（为 6～8mm），而传统方法则要求废胶细度达到 28～240 目不等。

② 质量高　用微波法脱硫的再生胶，其性能水平可达到脱硫前的 80%以上，黏性和塑性也较高。

③ 投资省　国产整套微波脱硫装置只需 50 万元。

④ 污染小　无需使用软化剂、活性剂等易污染环境的原材料，无需配置锅炉，无烟尘产生。

⑤ 适用面广　对脱硫难度大的丁基橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶均适用。

第 5 章　常用橡胶的硫化特性

5.1　天然橡胶

天然橡胶（NR）适用的硫化剂有硫、硒、碲、硫黄给予体、有机过氧化物、酯类、醌类等。使用时根据制品的不同性能要求，而分别采用不同类型的硫化体系。

按促进剂的用量与硫黄用量的比例变化，硫黄硫化可以组成三种不同特点的硫化体系：普通硫黄硫化体系（CV）、半有效硫黄硫化体系（SEV）、有效硫黄硫化体系（EV）。

普通硫黄硫化体系是采用高量的硫黄和低量的促进剂配合的硫化体系，所以又称为高硫低促体系，其交联键以多硫键为主，胶料的通用物理机械性能较好，表现为强度高、弹性好、耐磨性高、成本低，但耐热性、耐老化性能差，硫化返原现象明显。由于天然橡胶不饱和度大，硫黄用量比合成橡胶多。

有效硫化体系有两种配合形式：①高促低硫配合，促进剂用量在 2～3 份，硫黄用量在 0.5 份以下；②无硫配合，用给硫体［如四甲基二硫化秋兰姆（TMTD）或 4,4′-二硫代二吗啉（DTDM）］进行硫化，此种体系生成的交联键以单硫键为主，硫化胶耐热老化性能优良，过硫后不出现硫化返原现象，但单用 TMTD 硫化，操作不安全，易焦烧，而且喷霜严重。适用于在高温硫化条件下不发生硫化返原现象，以及具有良好的耐高温、耐老化性能的场合。

半有效硫化体系介于普通硫化体系和有效硫化体系之间。半有效硫化体系是由中等硫黄用量（1～1.7 份）和促进剂组成。交联键中既有多硫键，也有单、双硫键。其硫化胶兼有耐热、耐疲劳和抗硫化返原等多种综合功能，应用广泛。

天然橡胶硫黄硫化体系通常需要配用氧化锌、硬脂酸等活性剂。

以硫黄为硫化剂的传统硫化体系硫化天然橡胶时，返原作用是一直存在的问题。为了避免或减少返原作用，保证厚制品的硫化均匀性，除采用低温长时间硫化外，还可采用有效硫化体系或半有效硫化体系来替代传统硫化体系。但是由于交联结构的不同，用有效或半有效硫化体系硫化的硫化胶具有较低的强度和耐屈挠性，而这些性能对某些制品非常重要。使用硫黄与双（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物（Si-69）组成的平衡硫化体系，可使正硫化后的多硫交联键的断键速率和再成键速率相平衡，保持交联密度的恒定，较好地避免或减少返原作用的产生。

如图 5-1 所示是不同硫化体系硫化 NR 的硫化曲线。EC、SEV 和 CV 体系硫化 NR 的返原率在硫化 2h 时分别为 0、0 和 14.6%；硫化 6h 时分别为 7.7%、0.4%和 34.0%。可见，EC 体系的返原作用略高于 SEV，但远低于 CV 体系。

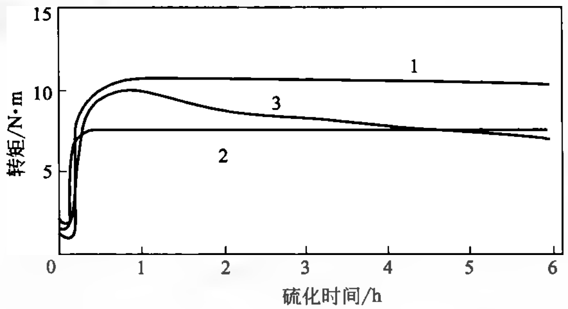


图 5-1 不同硫化体系硫化 NR 的硫化曲线

1—EC 体系；2—SEV 体系；3—CV 体系

图 5-2 给出了不同硫化体系 NR 硫化胶的拉伸强度与硫化时间的关系。在不同硫化时间下，EC 体系的拉伸强度均高于 SEV 和 CV 体系，而且随着硫化时间延长而降低的幅度与 SEV 体系相近，明显地小于 CV 体系。虽然在正硫化时，CV 体系硫化胶的拉伸强度高于 SEV 体系，但经长时间硫化后，又低于 SEV 体系。

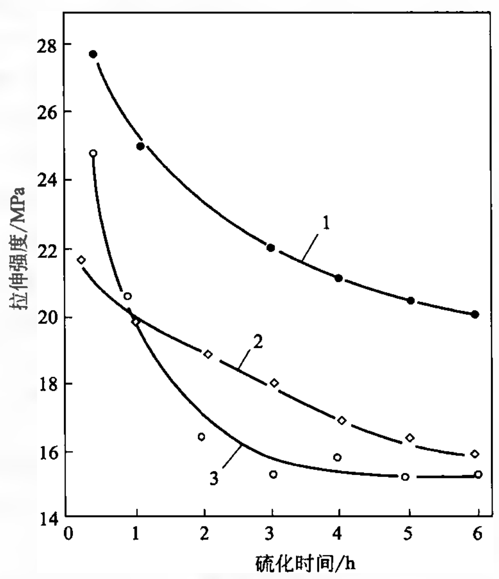


图 5-2 不同硫化体系 NR 硫化胶的拉伸强度与硫化时间的关系

1—EC 体系；2—SEV 体系；3—CV 体系

另外，针对 NR 硫化返原现象，也可以在配方中加入抗硫化返原剂来加以改善。无论是在普通硫化体系还是在半有效硫化体系中，加入一定量 PK900、AK-73 后，胶料的抗硫化返原性能均得到提高。在半有效硫化体系中，在高温过硫情况下，PK900 的作用更加明显，同时，加入一定量的抗硫化返原剂后，胶料的定负荷压缩生热性能得到一定程度的改善。

酯类硫化体系是指氨基甲酸酯交联体系，它是二异氰酸酯［2′,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）、4,4′二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）］和对亚硝基苯酚的加成物，能赋予天然橡胶良好的抗返原性、耐热性和耐老化性，可改善天然橡胶与帘线、织物、钢丝和其他材料的黏合性能。

马来酰亚胺硫化体系属于高温硫化体系，硫化胶的抗返原性和热稳定性好，并且压缩永久变形小，与玻璃纤维的黏合性能好。比如二硫代双苯基马来酰亚胺和间亚苯基双马来酰亚胺效果很好。

天然橡胶可以用有机过氧化物硫化，如过氧化二异丙苯（DCP）。DCP 用量为 2～4 份时，硫化胶形成的交联键为碳-碳键。硫化胶具有良好的热稳定性和优异的耐高温老化性能，蠕变小，压缩永久变形小，动态性能好，抗返原性好。缺点是胶料硫化速率慢、易焦烧、硫化胶撕裂强度低，与抗臭氧剂不相容，硫化模型易积垢。

DCP 作为传统过氧化物交联剂之一，可用于白色、透明以及压缩永久变形要求低、耐热的制品，适合于蒸汽或模压硫化。因其分解产物不易挥发，硫化胶带有强烈的臭味。一般硫化温度为 160℃，常用量 1.25～1.75 份。

三嗪硫化剂硫化的天然橡胶具有独特的效果，适用于含炭黑等补强填料的胶料，硫化速率快，交联效率高，硫化胶抗动态疲劳性能好。

另外，NR 也可以采用辐射硫化。Co^{60} γ 射线和电子加速器（EB）均可用于天然橡胶辐射硫化。Co^{60} γ 射线的剂量率低，但辐射穿透深度比 EB 高，一般只限于硫化天然胶乳等硫化剂量低的橡胶；EB 产生的电子束，由于电子束流强度大，聚束性能好，能量利用率高，剂量率较高并且可调，生产处理量大，而且在停机状态下没有辐射危害，对环境不产生有害影响，因此在橡胶辐射硫化工艺中已得到广泛应用。研究结果表明，在一定剂量范围内，NR 辐射预硫化交联程度与吸收剂量成正比，与吸收剂量率无关；在 γ 射线和电子加速器（EB）辐射硫化条件下，NR 交联程度、格林强度及硫化速率随吸收剂量的变化基本一致；经过 γ 射线和电子束辐射预硫化的材料与未辐射的硫化材料相比，性能基本不变。

采用 γ 射线辐射技术对天然橡胶（NR）基材进行辐射预硫化，研究在不同吸收剂量下材料物理机械性能的变化趋势，并评价辐射预硫化对材料最终物理机械性能的影响。结果表明，辐射剂量为 0～100kGy 时，NR 的格林强度随吸收剂量的增加而提高；辐射预硫化与未辐射预硫化的 NR 相比，完全硫化后，材料的物理机械性能相差不大。以上结果表明，在此剂量范围下辐射预硫化对天然橡胶的最终硫化性能没有影响，既可实现 NR 材料的辐射预硫化，而且可保证材料的

尺寸稳定性。不同吸收剂量下辐射预硫化 NR 样品表观特征如图 5-3 所示。

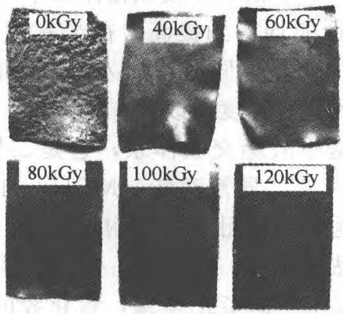


图 5-3 不同吸收剂量下辐射预硫化 NR 样品表观特征

5.2 丁苯橡胶

丁苯橡胶硫化速率慢，硫化曲线平坦，胶料不易焦烧和过硫。

丁苯橡胶可以采用硫黄、硫黄给予体、有机过氧化物等硫化体系进行硫化。

硫黄是丁苯橡胶的主要硫化剂。丁苯橡胶的不饱和度低于天然橡胶，因而硫黄用量应低于天然橡胶。乳聚丁苯橡胶中含有残存的脂肪酸、皂类等，其硫化速率比天然橡胶慢。室温下，硫黄在丁苯橡胶中的溶解度比天然橡胶小，高温时则相反。因此，除在配方上提高促进剂的用量外，也可提高硫化温度以进一步加速其硫化。

除特殊场合外，硫黄一般用量为 1.0～2.5 份。在一定范围内，随硫黄用量增加，硫化时间缩短，交联密度增加，拉伸强度、硬度、定伸应力都增大，而伸长率、生热等减少，热老化性能变差。

促进剂大体与天然橡胶相同，但因丁苯橡胶硫化速率慢，所以丁苯橡胶中的促进剂用量要比天然橡胶中的促进剂用量高 10%左右。丁苯橡胶常用的主促进剂有噻唑类、次磺酰胺类和秋兰姆类。实验结果表明，丁苯橡胶最适宜的促进剂是后效性的次磺酰胺类，如促进剂 2-(4-吗啉基硫醇基）苯并噻唑（NOBS)、*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（CZ）等，该类促进剂具有在通常的操作温度下门尼焦烧时间长，在硫化温度下硫化速率又非常快的特点。助促进剂采用醛胺类或胍类，单用对丁苯橡胶效果较弱。

在大量填充高耐磨炭黑的情况下，如硫黄用量为 1.75～2 份，促进剂 CZ 的用量可为 0.3～1.2 份，软质丁苯橡胶可再多一些。丁苯橡胶经常采用的促进剂有 DM、M、CZ、NOBS 等。副促进剂有 D、TMTD 或二硫代氨基甲酸盐，并用体系以 DM/TMTD、M/TMTD 较好，前者用量为 1.35/0.45，后者用量为 1.2/0.5，其次是 CZ/TMTD，用量在 0.6～1.2/0.3～0.5。活性剂氧化锌用量

为 3～5 份，硬脂酸用量为 1.5～2.5 份。

传统的硫黄硫化体系使硫化胶产生以多硫键为主的交联结构，并存在游离硫，从而降低了硫化胶的耐热老化性能和抗压缩永久变形性能等。而半有效、有效硫黄硫化体系能改善以上这些性能，综合考虑成本和性能两方面，实践中常采用半有效硫化体系，即中等比例的促进剂/硫黄用量。

用过氧化物如过氧化二异丙苯硫化的丁苯橡胶可以获得较好的耐热性、耐老化性，但价格较高，一般不使用。

5.3 顺丁橡胶

顺丁橡胶（高顺式丁二烯橡胶）一般采用硫黄作为硫化剂，由于顺丁橡胶中双键活性较天然橡胶低，因此所需硫黄用量也较低，一般为 0.3～1.5 份。在纯的顺丁橡胶配方中，为提高硫化速率可多加一些促进剂，一般以半有效硫化体系为宜。常用促进剂有 M、DM、CZ、NOBS 等，可根据具体情况单用或并用。也可采用无硫黄的硫化体系（主要为过氧化物硫化体系和硫黄给予体硫化体系）。

天然橡胶与顺丁橡胶并用体系中，若其并用量为 50 份。采用硫黄作硫化剂时，硫黄用量可采用 0.3～1.5 份，同时需加促进剂，以达到足够的硫化速率。最适宜的促进剂为次磺酰胺类，如促进剂 CZ 和 NOBS。这些促进剂对硫化胶的物理机械性能的影响大致相似。促进剂用量随硫黄用量减少而增加。如果希望硫化速率更快，这些次磺酰胺类促进剂可用 0.1～0.3 份二苯胍（D）、二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）等来活化。

新型促进剂硫化氨基甲酰次磺酰胺常用于顺丁橡胶，它具有抗焦烧性能好、硫化速率快的特点。顺丁橡胶还可采用硫黄与硫黄给予体（如二硫化二吗啉、秋兰姆类等）相结合或低硫高促的半有效硫化体系，这一体系既可保证较好的物理机械性能，也可得到较好的耐老化性能。

采用无硫硫化体系进行硫化时，可用过氧化二异丙苯（DCP）或秋兰姆类作硫化剂。前者硫化速率很慢，老化后硫化胶的拉伸强度下降很多，因此这种体系一般较少应用。后者的硫化速率可达到硫黄-促进剂体系的水平，而且老化后性能保持较好。

顺丁橡胶适宜的硫化温度为 143～145℃。

顺丁橡胶在模型中易流动，有利于模型硫化。可采用与天然橡胶和丁苯橡胶相似的硫化条件。但硫化也不宜过度，否则定伸应力、生热、磨耗等性能将随硫化程度加深而下降。

由于低顺式顺丁橡胶分子量分布窄，冷流性及加工性均较差，实际使用时，一般需要与天然橡胶或丁苯橡胶并用，其中低顺式顺丁橡胶的用量以 20%～50%为宜。

低顺式顺丁橡胶中反式含量较高，硫化速率较慢，因此硫化体系中所需硫黄

用量比高顺式顺丁橡胶要多。所用促进剂品种与高顺式相同，用量可适当增加。低顺式顺丁橡胶与氯丁橡胶并用时，其硫化体系采用促进剂 NA-22 或秋兰姆体系或硫黄硫化体系。

5.4 异戊橡胶

通常，异戊橡胶的硫化剂为硫黄，其耐热硫化体系和天然橡胶一样，可采用无硫黄硫化体系或有效硫化体系。然而在使用硫黄硫化体系时，异戊橡胶的硫黄用量应比天然橡胶少 10%～15%，一般不超过 2.5 份，用量过多，硫化胶的拉伸强度迅速下降。

异戊橡胶与天然橡胶配合的主要差别在于对促进剂用量及要求不同。天然橡胶含有脂肪酸、蛋白质等物质，硫化中起到活化作用，而异戊橡胶则缺少这些物质，因此，要取得与天然橡胶相同的硫化速率，促进剂用量必须相应地增加 10%～20%，才可得到性能优良的硫化胶。异戊橡胶要获得平坦的硫化曲线，必须同时采用两种以上的促进剂并用，一般胺类促进剂比较有效。并用胶中异戊橡胶用量较多的配方最适宜采用促进剂 CZ、NOBS、TMTM、TMTD、TETD、MZ、PZ、M、DM 等。

选用促进剂时，应注意选用次磺酰胺类为主促进剂，以秋兰姆类作第二促进剂较好；单独使用噻唑类促进剂时，硫化速率慢，应并用胍类作第二促进剂；用噻唑类-秋兰姆促进剂体系时，硫化速率、硫化胶物理机械性能不够理想；厚制品硫化时间长，其配合与天然橡胶相同。

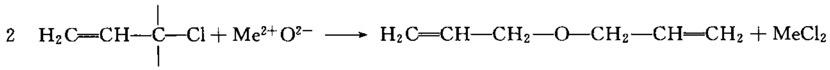
硫化助剂应用最广泛的是氧化锌和硬脂酸的并用体系。在透明制品配方中最好使用活性氧化锌和硬脂酸锌的并用体系，从透明度来看，使用月桂酸比硬脂酸锌更好。在纯胶配合中，胶料硫化速率快时，会引起喷霜，但使用高活性促进剂可以缓和。在异戊橡胶一般配方中氧化锌用 5 份，硬脂酸用 2～3 份。若想进一步提高异戊橡胶的硫化速率，可添加 TEA（三乙醇胺）、DEG（二甘醇）、PEG（聚乙二醇）、促进剂 H 等活性剂和促进剂 TMTD、TMTM、D、DT 等助促进剂。

5.5 氯丁橡胶

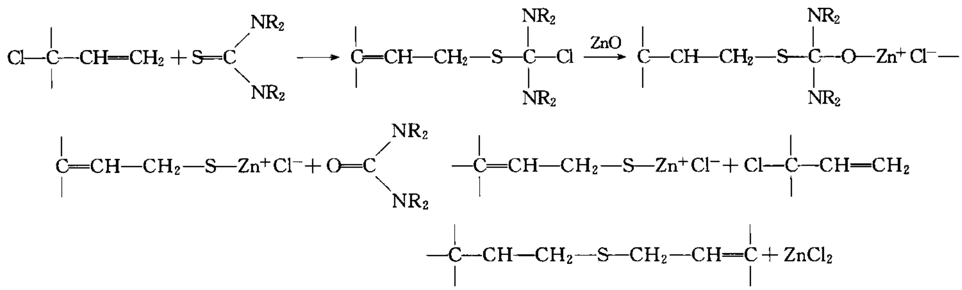
氯丁橡胶作为一种通用型橡胶，具有良好的物理机械性能，而且耐老化、耐燃、耐化学腐蚀、耐油性能优异。

氯丁橡胶因其分子中的碳原子部位结合有氯原子而使双键部位变得无活性，因此与其他二烯类橡胶不同，它很少用硫黄硫化，一般是以含有少量 1,2-结构的高活性烯丙基氯为交联点，由金属氧化物进行交联反应而形成网状结构，此时的交联反应式如下。

(1) 金属氧化物存在下的交联反应式



(2) 促进剂存在下的交联反应式



氯丁橡胶一般以氧化镁 4 份与氧化锌 5 份组合进行硫化，以便在提高加工稳定性、硫化速率、耐老化性方面获得优异的平衡，而对于要求耐水性的制品也可使用氧化铅硫化。此外，在硫化中氧化镁和氧化锌的作用不同。如图 5-4 和图 5-5所示分别为不同用量的氧化锌、氧化镁对非硫黄调节型氯丁橡胶硫化性能的影响。氧化锌可加快硫化，硫化平坦性也好，而且还具有提高制品耐热性的作用。

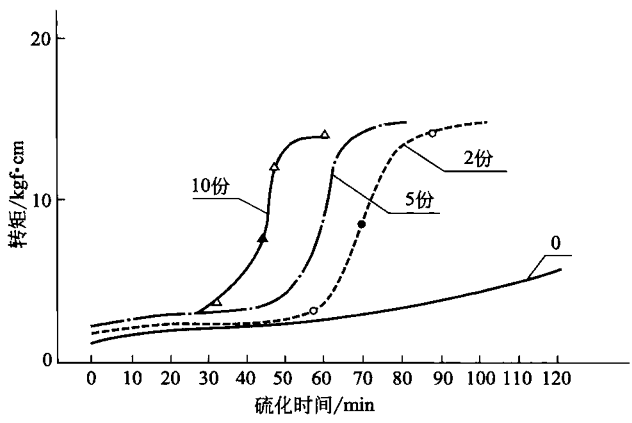


图 5-4　氧化锌用量对硫化性的影响

配方（份）：氯丁橡胶（非硫黄调节型）100；中活性氧化镁 4；氧化锌为变量

硫化温度：150℃

1kgf＝9. 8N

氧化镁在混炼时最先加入，起稳定剂作用，抑制胶料产生焦烧，改善贮存稳定性；塑炼时有塑化橡胶的作用；硫化时，在硫化温度下起受酸体作用，以吸收硫化中产生的氯化氢，提高定伸应力，防止氯化氢对纤维织物的侵蚀；此外，氧化镁按其比表面积和不同的活性度，对硫化性能也有很大影响。从加工稳定性方

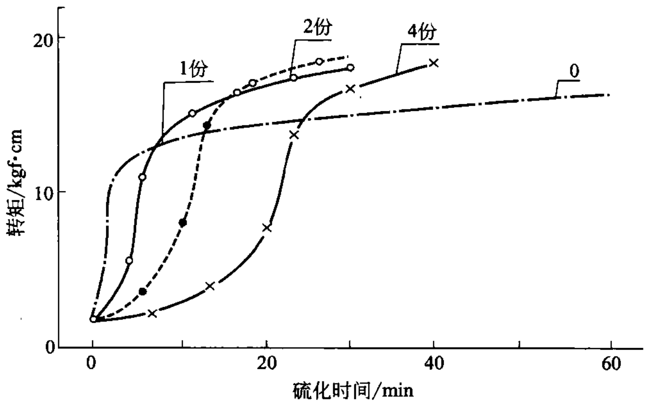


图 5-5 氧化镁用量对硫化性的影响

配方（份）：氯丁橡胶（非硫黄调节型）100；氧化锌 5；中活性氧化镁为变量

硫化温度：180℃

1kgf＝9.8N

面看，高活性度氧化镁较优异。但是，活性度高的氧化镁吸湿性也大，吸收水分后会失去活性，因此在使用时需特别注意。

氧化锌主要用作硫化剂，可使硫化平坦，加快初期硫化，提高耐热、耐老化性能；在混炼时最后加入，单用时硫化起步比较快，胶料易焦烧，物理机械性能较差。

硫黄调节型氯丁橡胶常单独采用金属氧化物来获得满意的硫化效果。如需提高硫化程度，加快硫化速率，则可采用有机促进剂。加入促进剂可改善硫化状态，但以缩短焦烧时间为代价。

通常氧化锌和煅烧氧化镁都是以粉状形式加以应用，但也因此而造成一些麻烦，混炼时氧化锌不易分散，而煅烧氧化镁则易于吸潮，对 CO_2 也极为敏感，从而使其活性迅速降低。为了消除这些弊端，金属氧化物的一些生产厂家开发了油膏状的氧化镁和氧化锌，从而大大改善了混炼分散性和稳定性，而且在工厂中易于操作。有时还将两种金属氧化物制成共分散体，并以膏状替代粉状。膏状共分散体和标准 ZnO/MgO 粉状体系的硫化结果具有较好的一致性。老化试验也表明这些产品具有优异的贮存稳定性。在混炼初期将此种分散体直接加入胶料中，有明显的优越性；而采用传统的粉状物时必须谨慎，以防高门尼黏度胶料的焦烧危险性。

氧化锌和氧化镁作为氯丁橡胶的硫化体系具有独创性和简易性的优点，缺点是硫化过程中形成可溶性氯化物。因而用冷硫化体系的硫化胶可溶胀于热水或开水，不适合一些应用领域。需要良好的耐水性时，推荐采用红铅粉（Pb_3O_4）来替代 ZnO/MgO，红铅粉在硫化过程中形成不溶性氯化物，配合时与 TMTM/S

促进剂硫化体系一起使用。填料应仔细筛选，白色填料和重质碳酸钙或硬质陶土（煅烧陶土除外）应避免使用，推荐采用白炭黑和炭黑。但由于其密度较大，在氯丁橡胶中分散困难，而且与含硫促进剂配合使用时，将使制品变黑，加上其毒性较大，因而限制了它的正常使用。

氯丁橡胶仅用金属氧化物便可进行硫化，但对于非硫黄调节型氯丁橡胶，为获得适宜硫化速率和优异的物理机械性能、耐压缩永久变形、耐老化性能等，必须添加促进剂。对于硫黄调节型氯丁橡胶，为了提高硫化速率和耐压缩永久变形等也可添加促进剂。

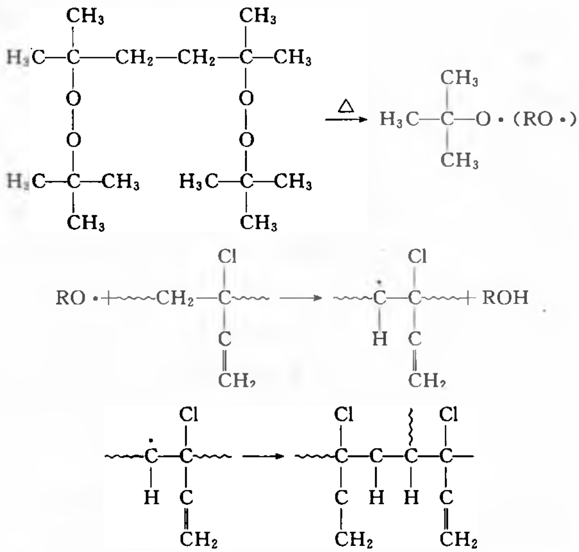
作为氯丁橡胶的促进剂，一般最常用的是硫脲类促进剂，特别是 1,2-亚乙基硫脲（促进剂 NA-22），但实际上一般与秋兰姆类、噻唑类、次磺酰胺类等促进剂并用，以便取得加工安全性与物性的平衡。氯丁橡胶常用促进剂的种类、特征及作用见表 5-1。

表 5-1　氯丁橡胶常用促进剂的种类、特征及作用

促进剂类别	名　称	特征与作用
硫脲类	促进剂 NA-22	是氯丁橡胶最常用的促进剂，耐热性、物理机械性能优异，用量 0.5～2 份
	促进剂 DEUR	硫化速率快，适用于连续硫化海绵制品，加工安全性稍差，用量 0.5～2 份
	促进剂 TMU（N,N,N'-三甲基硫脲）	耐压缩永久性能优异，耐热性、物理机械性能近于促进剂 NA-22，在 70℃低温硫化性能优异，用量 1～3 份
	促进剂 CA	硫化速率慢，实用性差
胍类	促进剂 D 促进剂 DOTG	基本不单独使用，多与秋兰姆类等并用
秋兰姆类	促进剂 TMTM 促进剂 TMTD	秋兰姆类促进剂虽可促进氯丁橡胶的硫化，但其起始硫化时间长，因此作为促进剂 NA-22 等硫脲类促进剂的防焦剂使用
噻唑类	促进剂 DM 促进剂 M	氯丁橡胶主要使用促进剂 DM，作为防焦剂同样可使用秋兰姆类促进剂，特别对于陶土配合更有效
水杨酸	—	添加水杨酸可使氯丁橡胶充分硫化，对炭黑配合焦烧时间短而不实用，适用于陶土等矿物质填充剂配合
硫黄并用类	硫黄/促进剂 TMTM/促进剂 DOTG 并用	大大提高加工稳定性，但耐热性、耐压缩永久变形比促进剂 NA-22 差

过氧化物不但可以硫化饱和碳链橡胶、杂链橡胶，而且也可以硫化不饱和碳链橡胶。硫化过程中形成的是碳-碳单键，键能较高，反应过程中不产生可溶性物质，硫化胶具有较好的耐水性，而且过氧化物［如过氧化双（2,4-二氯苯甲酰）和 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷］一般呈液状或膏状，有利于其在橡胶中的分散。

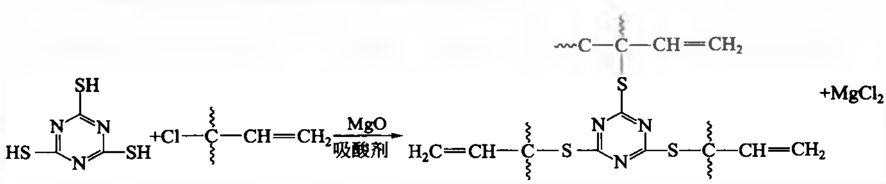
比如硫化剂双-2,5，首先在一定温度条件下均裂成 4 个烷氧基自由基，这些自由基有较强的反应能力，它夺取 α-H 原子，形成橡胶大分子自由基，以自由基链式反应的形式从而形成交联结构。



硫黄作为氯丁橡胶的硫化剂目前研究得还比较少，其原因是由于传统理论认为氯丁橡胶大分子主链的双键上连有极性氯原子，它吸引着双键上活泼的 α 电子，降低了双键活性和反应能力，同时也降低了 α-H 原子的活性，所以一般不采用硫黄硫化氯丁橡胶。

也有研究探索性地采用硫黄及促进剂体系作为氯丁橡胶的硫化体系，结果是硫化胶具有较好的拉伸强度和撕裂强度，这可能是因为硫黄硫化时，其交联结构是以多硫键为主，其独特的应力疏导效应明显，较其他几种硫化剂有较高的物理机械性能。但此体系在 100℃×72h 老化条件下，抗老化性能（物理机械性能保持率）最差，可能是由于硫黄硫化时交联结构以键能更低的多硫键为主。

三聚硫氰酸（TCY）能交联含有卤素原子的橡胶，主要用作丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯等的交联剂，用作氯丁橡胶交联剂的相关报道极少。三聚硫氰酸（TCY）与氯丁橡胶的反应机理可认为是 TCY 分子结构中含有 3 个具有较高反应活性的巯基（—SH），容易和氯丁橡胶中的氯原子反应，脱除 HCl，通过 TCY 分子中的环状结构将氯丁橡胶进行交联。



由于结晶性较高的氯丁橡胶品种均有延迟硫化的倾向，故促进剂用量应适宜加大。

氯丁橡胶硫化温度要稍高于天然橡胶，最好在 150℃以上。氯丁橡胶因不存在硫化返原现象，实际操作中可稍许使其过硫，特别是对压缩永久变形要求较高

的垫圈、垫片类制品，稍过硫一些较好。

长件压出制品可采用直接蒸汽硫化，包括包布硫化、包铅硫化和滑石粉硫化，为防止硫化时塌边变形，应提高胶料黏度，并加快硫化速率。当制品十分重视外观质量时，可采用热空气硫化，特点是不残留水滴痕迹，但硫化效率较低。

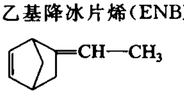
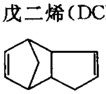
为提高生产效率，现在橡胶硫化趋向于高温、短时间，因此注射成型硫化和超高频（UHF）硫化得到广泛普及。与注射成型硫化相比，平板硫化的硫化胶在硬度、定伸应力方面较高，这说明两种硫化胶在交联密度上存在一定差异。

另外，氯丁橡胶也可采用连续高温硫化（加热室硫化、高压蒸汽硫化、流化床硫化、固体流动床硫化等）、微波硫化、螺旋管硫化。

5.6 三元乙丙橡胶

乙丙橡胶包括二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶。三元乙丙橡胶所用第三单体为非共轭二烯烃类，其种类和用量对硫化速率和硫化胶的物理机械性能均有直接的影响。目前工业上采用的三种第三单体其特性见表 5-2，当采用硫黄硫化体系时，ENB-EPDM 硫化速率最快，1,4-HD-EPDM 次之，DCPD-EPDM 硫化速率最慢；当用过氧化物硫化时，则是 DCPD-EPDM 最快，ENB-EPDM 次之，1,4-HD-EPDM 最慢。从耐热性能看，ENB-EPDM、1,4-HD-EPDM 优于 DCPD-EPDM，而耐臭氧老化性能，则是 DCPD-EPDM 优于 ENB-EPDM 和 1,4-HD-EPDM。

表 5-2 三元乙丙橡胶三种第三单体的比较

名称和结构	特　性	支化
亚乙基降冰片烯(ENB) 	硫化速率快 硫化胶拉伸强度高 硫化胶永久变形小	少量
1,4-己二烯(1,4-HD) $H_2C=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$	硫化胶压缩变形小 中等硫化速率、不易焦烧	无
双环戊二烯(DCPD) 	成本低 硫化速率慢 硫化胶永久变形小 有臭味	高

第三单体含量高低，通常用碘值表示，含量高则碘值高，硫化速率快，对硫化胶的物理机械性能如定伸应力、生热、压缩永久变形等均有所改善，但焦烧时间短，耐热性能稍有下降。乙丙橡胶的碘值范围为 6～30g 碘/100g 胶，大多数则是在 15g 碘/100g 胶左右。碘值为 6～10g 碘/100g 胶的乙丙橡胶硫化速率慢，可与丁基橡胶并用，但不能与高不饱和橡胶并用；碘值为 15g 碘/100g 胶左右的为快速硫化型乙丙橡胶；碘值为 20g 碘/100g 胶左右的为高速硫化型；碘值为 25～30g 碘/100g 胶的为超高速硫化型，它可以任何比例与高不饱和二烯烃类橡

胶并用。使用时应根据制品的性能要求加以选择，与其他橡胶并用时，应特别注意选用具有适合碘值的乙丙橡胶，以实现同步硫化。

三元乙丙橡胶通常可用硫黄、过氧化物、醌肟和反应型树脂等多种硫化体系进行硫化。

不同的硫化体系对其混炼胶的门尼黏度、焦烧时间、硫化速率以及硫化胶的交联键类型、物理机械性能（如应力-应变、滞后、压缩变形以及耐热等性能）有直接的影响。硫化体系的选择要根据所用乙丙橡胶的类型、产品物理机械性能、操作安全性、喷霜、成本等因素加以综合考虑。

(1) 硫黄硫化体系 硫黄硫化体系具有操作安全、硫化速率适中、综合物理机械性能佳以及与二烯烃类橡胶共硫化性好等优点，是三元乙丙橡胶使用最广泛、最主要的硫化体系。在硫黄硫化体系中，由于硫黄在乙丙橡胶中溶解度较小，容易喷霜，不宜多用。一般硫黄用量控制在 1～2 份范围内；在一定硫黄用量范围内，随硫黄用量增加，胶料硫化速率加快，焦烧时间缩短，硫化胶拉伸强度、定伸应力和硬度增高，拉断伸长率下降。硫黄用量超过 2 份时，耐热性能下降，高温下压缩永久变形增大。

为使胶料不喷霜，促进剂的用量也必须低于其在三元乙丙橡胶中的饱和溶解度以下。许多促进剂在较低浓度时，就会发生喷霜，因此用量不宜太高。经常采用多种促进剂并用，既能提高硫化速率、缩短硫化时间、提高交联密度，又能改善硫化胶的物理机械性能，而且不容易喷霜。

促进剂 BZ（二丁基二硫代氨甲酸锌）是天然橡胶及合成橡胶的超超速促进剂。促进剂 LSEG-4 是 EPDM 的专用促进剂，它能改善传统促进剂所引起的喷霜现象，同时有效提高硫化速率。

(2) 过氧化物硫化体系 对那些要求耐高温性能（150℃以上）和极低压缩永久变形的特殊制品需要采用过氧化物硫化。与硫黄硫化体系相比，过氧化物硫化体系具有如下的特点。

① 优点

a. 硫化胶具有优越的耐热性能和较低的压缩变形，甚至高温下压缩变形也很小。

b. 胶料高温下硫化速率快，且无硫化返原现象。

c. 颜色稳定性好，不污染，大多数过氧化物不易喷霜，且胶料贮存时无焦烧危险。

d. 配方简单，与不同高聚物并用时容易共硫化。

② 缺点

a. 低温下硫化速率慢，因此要求较高的温度硫化。

b. 硫化胶物理机械性能低，如拉伸强度、撕裂强渡和耐磨性能均较低，尤其高温下撕裂性能差。

c. 大多数过氧化物有臭味，且可能与其他配合剂发生反应。

d. 价格贵。

用于硫化三元乙丙橡胶的过氧化物有过氧化二异丙苯（DCP）、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷（Trigonox 29）、甲基叔丁基过氧化异丙基苯（Peikadox14）、2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷（双 2,5）、过氧化叔丁基异丙苯等。最常用和价格最便宜的是过氧化二异丙苯（DCP），DCP 具有中等硫化速率、较高的交联效率和良好的焦烧安全性，缺点是臭味大。

选择过氧化物，一般需要从硫化速率、交联密度、贮存稳定性、分解温度、分解产物对人体的影响、加工安全性以及硫化胶的物理机械性能等多方面综合考虑。根据过氧化物分解温度，DCP 适于在 160℃硫化。过氧化物的用量，按纯品计一般在 2～3 份。

为了防止交联过程中分子断链，提高硫化速率，改善硫化胶的物理机械性能，通常在过氧化物交联体系中加入硫黄或硫黄给予体或二甲基丙烯酸乙烯酯（EDMA）等共交联剂。一般采用 DCP∶S＝3∶0.4，硫黄可以抑制交联时的正向断链，因而可以提高拉伸强度和撕裂强度。加入 3%的甲苯二亚硝基苯胺和二苯基对醌二肟，也可提高物理机械性能，其他过氧化物均可应用于乙丙橡胶，但价格较高。

硫化助剂 TAIC（三烯丙基异氰酸酯）是三官能团单体，可作橡胶和塑料助交联剂。对 EPDM 来说，以过氧化物 DCP 为硫化剂时，TAIC 是良好的硫化助剂。

(3) 硫化给予体硫化 采用硫黄给予体代替部分硫黄，可使其生成的硫化胶主要具有单硫键和双硫键，因而可以改善胶料的耐热和高温下的压缩变形性能，延长焦烧时间，所使用的硫黄给予体主要有秋兰姆类，如 DPTT、TMTD、TMTM、MBSS 和 4,4′-二硫代二吗啉（DTDM）等。

对那些要求更好耐高温性能（150℃以上）和极低压缩永久变形的特殊制品需要采用过氧化物硫化。

三元乙丙橡胶像丁基橡胶一样，可以采用树脂进行硫化。用反应型烷基酚醛树脂和含卤素化合物进行硫化可以获得高温下优越的热稳定性和压缩永久变形小的硫化胶。缺点是伸长率较低，硬度较大。在树脂硫化体系中，需要添加卤化物，以便在树脂交联过程中起催化作用，加快硫化速率。卤化物主要有氯化亚锡、氯化铁、氯化锌等。由于卤化物有腐蚀性，用量不宜过多，否则会腐蚀设备表面。

此外，在用树脂硫化低不饱和度的 DCPD-EPDM 时，必须要采用高温长时间硫化，而硫化 ENB-EPDM 则可采用与硫黄硫化体系相同的温度硫化。

三元乙丙橡胶可用醌肟硫化体系进行硫化，硫化体系中需加入活性强的金属氧化物（如氧化铅）作活化剂。同时在对醌二肟中加入硫黄也会产生有利的影响。在醌肟硫化体系中，所用的醌肟主要有对醌二肟（GMF）和对,对′-二苯甲酰醌二肟。金属氧化物主要有 Pb_3O_4 和 PbO_2。醌肟与铅的氧化物的用量比大约

为 6∶10，GMF 与硫黄用量比为 1.0∶（0.4～0.8）。

醌肟硫化体系硫化的三元乙丙硫化胶具有比过氧化物硫化胶，尤其是比硫黄硫化胶更为优越的耐老化性能。缺点是物理机械性能较差、硬度偏高以及价格高等。

三元乙丙橡胶制品和其他橡胶制品一样，可以采用硫化罐硫化（包括蒸汽硫化和热空气硫化）、平板硫化机硫化、模压硫化、传递模压硫化、注射模压硫化、连续硫化（包括熔融盐硫化和超高频硫化）以及低温长时间硫化（即自然硫化）等。

三元乙丙橡胶在高温下易于流动和充满模型，硫化后易脱模。一般硫化温度在 150～170℃，特殊情况下硫化温度可更高，如三元乙丙橡胶胶料在温度高达 250℃的熔融盐浴中短时间硫化时，其硫化胶的物理机械性能无明显下降，三元乙丙橡胶一般硫化方法与其他橡胶的硫化方法相同。

乙丙橡胶宜于采用连续硫化，如电线电缆生产。熔融盐浴温度范围一般在 190～250℃，采用连续硫化具有以下优点：生产效率高，如在 250℃下只需 30～60s 即可完成硫化；压出产品长度不受限制；没有氧化作用；工艺简单、耗费劳动力少；可生产空心、实心及微孔部件。缺点是：压出尺寸受限制；当用于复杂形状或薄壁制品时，可能会发生变形；生产厚壁制品大于 1cm 时，所需硫化时间长；对于不耐高温的橡胶不能使用。

超高频硫化是用超高频电波使胶料发生感应生热而进行交联的，常用于胶带工业品的硫化。

5.7 丁基橡胶

丁基橡胶属于高饱和度的结构，硫化速率较慢，与天然橡胶等高不饱和橡胶相比，硫化速率慢 3 倍左右，因此，丁基橡胶要达到适宜的硫化，需要采用较高的硫化温度（150～180℃）和使用较强的促进剂或较长的硫化时间。

丁基橡胶生产中采用的硫化体系基本上分为硫黄硫化体系（包括硫黄给予体）、醌类硫化体系和树脂硫化体系三大类。通常丁基橡胶不采用过氧化物硫化体系硫化，否则能引起丁基橡胶的裂解。

(1) 硫黄硫化体系 一般来说，使用硫黄硫化体系可以获得加工工艺性和硫化胶性能等综合性能较佳的胶料。

丁基橡胶具有低不饱和度的结构，其硫化性能随品种不同而有所差异。不饱和度最低的丁基橡胶活性最小，难于用硫黄和促进剂硫化；不饱和度高的丁基橡胶，用硫黄硫化相对比较容易。在采用硫黄硫化时，丁基橡胶内部主要形成—C—S—S—C—或—C—S_x—C—交联键。与高不饱和橡胶相比，达到要求的硫化状态时丁基橡胶所需要的硫黄量较少，一般 1～2 份用量就可具有最佳的定伸应力和耐臭氧性能。另外，硫黄在丁基橡胶中的溶解度较低，如果胶料中的总硫

量超过 1.5 份时，容易引起喷霜。

丁基橡胶常用秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐类作第一促进剂，噻唑类或胍类作第二促进剂，同时使用氧化锌和硬脂酸作活化剂，例如以 60%促进剂 TMTD 和 40%促进剂 M 并用，以氧化锌作活化体系，硫化速率适中，胶料的加工性能和硫化胶的物理机械性能较好，同时氧化锌能与硫黄硫化过程中产生的硫化氢反应生成硫化锌，从而阻止硫化返原现象。这个硫化体系可用二硫代氨基甲酸盐进一步活化。

活化剂如氧化镁、二氧化锰、过氧化钙等能够影响硫黄和促进剂的活性，因而对硫黄硫化丁基橡胶性能影响较大。当其只用于活化硫黄硫化体系时，最高用量为 5 份，但为了改善硫化胶的耐热性能和防止硫化返原现象，有时用量高达 20 份。

(2) 醌肟硫化体系 丁基橡胶常使用对醌二肟（GMF）和二苯甲酰对醌二肟（DBGMF）硫化，胶料的耐热性能特别好。

(3) 树脂硫化体系 树脂硫化的丁基橡胶，在硫化过程中形成稳定的—C—C—和—C—O—C—交联键，除热分解外，几乎不产生硫化返原现象，具有优异的耐热、耐高温性能和低的压缩变形性能，硫化胶在 150℃下热老化 120h，交联密度仍没有多大变化。可用于制备硫化水胎、隔膜、硫化胶囊等耐热制品。

不同类型的树脂具有不同的硫化活性。丁基橡胶对辛基酚醛树脂的溶解度比对叔丁基酚醛树脂大，因此，用前者硫化的丁基橡胶，其定伸应力较高。含戊基酚醛树脂的胶料，在较长的硫化时间内，拉伸强度一直增加，伸长率也稍有增加。含氯树脂的丁基橡胶胶料硫化速率快，硫化胶定伸应力高，拉伸强度和拉断伸长率都低，硬度较高，硫化胶老化后的硬度和回弹性都进一步增加。用含溴树脂硫化丁基橡胶胶料可以不用活化剂，例如用 10～12 份溴化甲基烷基酚醛树脂的胶料，不加任何活化剂便可在 152～160℃下进行硫化，并且硫化速率快，硫化胶强度高，硬度低，变形小，热老化性能优于其他树脂硫化的胶料。硫化胶热老化后的拉伸强度、伸长保持率、抗臭氧性能都很好。

一般来说，丁基橡胶添加树脂量越多，硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和硬度越大，而伸长率越小，回弹性变化不大，硫化胶在热老化初期还会继续进行交联，因此，定伸应力和拉伸强度还继续增大，在达到某最大值后便开始下降。采用含溴树脂的胶料，在不加氯化亚锡的情况下，用量 8 份便可达到最佳性能。

树脂硫化体系与硫黄和促进剂硫化体系相比，前者的硫化速率较慢。使用烷基酚醛树脂时，只有用量高达 10 份时，才有交联反应。用量少时，甚至在 160℃硫化 30min 还不能完全交联，为此常用卤化物进行活化。常用的含卤化合物有：氯化聚乙烯、氯丁橡胶（W）、氯磺化聚乙烯、溴化或氯化丁基橡胶等，用量一般为 5～10 份。常用的金属氯化物如氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）、氯化锌（$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$）、氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）等，其中以氯化亚锡的活性最大，但

硫化胶的综合物理机械性能较差。胶料中加入金属卤化物后不仅提高了硫化速率，而且也提高了硫化胶的交联程度。但是，使用含氯和含溴树脂的胶料不用添加金属卤化物。如果添加金属卤化物，尽管在硫化的初期会加速含卤树脂胶料的硫化，但是硫化后期便变成多余，会使硫化胶的物理机械性能变差。丁基橡胶的不饱和度低，需要使用高速促进剂和采用高温长时间硫化，特别是厚壁制品需要更长时间硫化才能达到最佳状态。丁基橡胶的硫化速率比天然橡胶慢。丁基橡胶常用的硫化体系见表5-3。

表5-3 丁基橡胶常用的硫化体系

硫化体系与配合量/份	焦烧性	硫化速率	耐热性(间断使用的最高温度)/℃	用途
二硫代二吗啉 2.0 促进剂TMTD 2.0	极安全	慢	135～145	用促进剂TeEDC代替促进剂TT可进一步提高耐热性，模制品用
硫黄 0.5 促进剂TeEDC 3.0	易焦烧	极快	140～160	压缩永久变形小，模制品用
硫黄 0.5 促进剂TeEDC 3.0 促进剂DM 1.0	安全	快	140～160	安全性高于硫黄0.5质量份和促进剂3.0质量份的硫化体系，模制品用
硫黄 0.5 促进剂TeEDC 1.5 促进剂TTCU 1.5	安全	快	140～160	安全性高于硫黄0.5质量份和促进剂3.0质量份的硫化体系，模制品用
硫化剂BAPFR 12	安全	慢	175～200	用于硫化胶囊和一般制品
硫化剂MPFR 12 卤化聚合物 5.0	安全	慢	175～190	用于硫化胶囊和一般制品
硫化剂MPFR 12 氯化锡 2.0	易焦烧	极快	190～230	无氧化锌，用于硫化胶囊和一般制品
对醌二肟 2.0 促进剂DM 4.0 硫黄 1.0	安全	快	145～185	电性能好，用于一般制品
对醌二肟 2.0 促进剂DM 4.0 Pb_3O_4 5.0	易焦烧	极快	160～175	电性能好，用于一般制品
硫化剂DGM 6.0 Pb_3O_4 10.0 硫黄 0.8	安全	快	145～160	电性能好，用于一般制品
硫黄 1.5 促进剂TeEDC 1.5 促进剂DM 1.0	安全	快	120～135	动态性能好，用于一般制品
硫黄 2.0 促进剂TeEDC 1.0 促进剂TMTD 1.0	安全	快	100～120	用于一般白色配合制品，硫化温度约145℃以下
硫黄 1.5 促进剂TMTD 1.0 促进剂M 0.5	极安全	中等	100～120	用于内胎和一般制品

续表

硫化体系与配合量/份	焦烧性	硫化速率	耐热性(间断使用的最高温度)/℃	用途
硫黄 1.5 促进剂 TTCU 1.5 促进剂 DM 0.5	极安全	快	100～120	用于薄壁压出制品
硫黄 2.0 促进剂 TeEDC 0.5 促进剂 TMTD 0.5 促进剂 M 0.5	极安全	慢	100～120	可高填充和添加少量增塑剂，用于压出制品
硫黄 1.0 促进剂 TeEDC 1.0 促进剂 TMTD 1.0 促进剂 M 1.0	安全	中等	120～135	用于一般制品
硫黄 1.5 促进剂 TeEDC 1.0 促进剂 TMTD 1.0 促进剂 ZMBT 1.0	安全	快	120～135	蒸汽硫化，用于压出制品
硫黄 1.5 促进剂 TeEDC 1.0 促进剂 TTCU 1.0 促进剂 DM 1.0	安全	快	120～135	用于一般制品
硫黄 1.0 促进剂 TeEDC 1.5 促进剂 TMTD 1.0 促进剂 TTCU 0.5 促进剂 DM 1.0	安全	极快	120～135	高定伸应力，用于带角模制品

5.8 丁腈橡胶

丁腈橡胶主要采用硫黄和含硫化合物作为硫化剂，也可用过氧化物或树脂等进行硫化。由于丁腈橡胶制品多数要求压缩永久变形小，因此多采用低硫和含硫化合物并用，或单用含硫化合物（无硫硫化体系）或过氧化物作硫化剂。

(1) 硫黄硫化体系 硫黄/促进剂体系是丁腈橡胶应用最广泛的硫化体系。硫黄可使用硫黄粉，为避免喷霜也可使用不溶性硫黄。由于硫黄在丁腈橡胶中的溶解度比天然橡胶低，所以应注意控制用量。

一般软质橡胶由于丁腈橡胶不饱和度低于天然橡胶，所需硫的用量可少些，一般用量为 1.5～2 份，硫化促进剂用量可略多于天然橡胶，常用量为 1～3.5 份。丁腈橡胶的软质硫化胶最宜硫黄用量为 1.5 份左右。不同丙烯腈含量的丁腈橡胶所需硫黄用量也不同，当丙烯腈含量高，而丁二烯相对含量低时，由于减少了不饱和度，所需硫黄用量可酌量减少；反之，可适量增加。如丁腈-18，硫黄用量为 1.75～2 份；丁腈-26，硫黄用量为 1.5～1.75 份，具有良好的综合性能。

低硫配合可提高硫化胶的耐热性，降低压缩永久变形及改善其他性能，因此丁腈橡胶常采用低硫（硫黄用量 0.5 份以下）高促硫化体系。

丁腈橡胶使用的促进剂主要是秋兰姆类和噻唑类，其中秋兰姆类促进剂的硫化胶特性较好，特别是压缩永久变形性良好，而且加工安全，所以应用更为普遍。此外还使用次磺酰胺类促进剂。胺类和胍类促进剂常作为助促进剂使用。

硫黄与不同促进剂并用具有不同的性能，例如用二硫化秋兰姆（如促进剂 TMTD、TRA、TRT）与硫黄并用，采取低硫或无硫配合，耐热性优异；硫黄与促进剂 DM 或 CZ 并用，胶料强伸性能好，是一种常用的硫化体系；硫黄与一硫化秋兰姆并用，胶料具有较低的压缩永久变形和最小的焦烧倾向。高量秋兰姆类与次磺酰胺类并用或秋兰姆类与噻唑类并用的低硫配方，硫化胶的物理机械性能优异，耐热性良好，压缩永久变形小，并且不易焦烧和喷霜。

为减小永久变形，采用少量硫黄与秋兰姆并用是极其有效的。该配方的特点是永久变形小，但焦烧时间稍短。

硫化活性剂常采用氧化锌和硬脂酸。氧化锌在硫黄硫化和无硫硫化体系中的用量常在 1.0～5.0 份，氧化锌习惯用量为 5 份，硬脂酸用量一般为 1.0 份。

为提高丁腈橡胶的耐热性，也可采用镉镁硫化体系。它是用含镉化合物和氧化镁作硫化剂，其特点是耐热老化性和耐热油老化性优异，压缩永久变形小，并且贮存稳定性好。但由于使用氧化镉、二乙基二硫代氨基甲酸镉等镉化物，需要注意毒性等问题。

(2) 含硫化合物硫化体系 由于含硫化合物硫化体系中不用硫黄，所以又称作无硫硫化体系。它是用含硫化合物如秋兰姆类和二硫化吗啉等作硫化剂。丁腈橡胶硫化常用的秋兰姆硫化剂有二硫化四甲基秋兰姆（TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆（TETD)、四硫化双五亚甲基秋兰姆（TRA）等。秋兰姆类硫化剂因易于喷霜，外观要求严格的制品应慎重使用。为避免喷霜，可使用二硫化吗啉，或采取秋兰姆与二硫化吗啉并用，也可秋兰姆与促进剂 CZ 并用作硫化剂。另外，由于秋兰姆在硫化中与氧化锌反应的生成物具有防老化作用，所以其硫化胶的耐老化性非常好。

丁腈橡胶采用有效硫化体系如硫黄 0.5 份、TMTD1.0 份、CZ1.0 份，具有良好的耐热老化性和低压缩变形。另外，能用于天然橡胶的促进剂都可用于丁腈橡胶。

(3) 过氧化物硫化体系 与硫黄硫化相比，有机过氧化物硫化的特点是制品的压缩永久变形小，耐热性优异，溶剂抽出沉淀性小；但存在着硫化周期长、硫化胶的拉断伸长率低和耐屈挠龟裂性差等问题。NBR 使用的有机过氧化物以过氧化二异丙苯为标准型，其用量一般为 1.5～2.0 份，高丙烯腈含量的丁腈橡胶中最宜用量为 1.25 份，特殊情况可用 5 份。为了获得较低的压缩永久变形，可使用叔丁基过氧化二异丙苯等。为了获得高伸长率、高耐屈挠龟裂性也可使用 2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基)-3-己炔等。有机过氧化物与

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（硫化剂 TMPT）和三烯丙基异氰酸酯（硫化剂 TAIC）等多官能单体并用，可降低 NBR 混炼胶的黏度和改善硫化胶的压缩变形性能。

采用过氧化铅硫化，低温性能好，拉伸强度大，但压缩变形大，易焦烧。采用过氧化铅硫化可不用氧化锌，但用 1.0 份硬脂酸有助于配合剂分散。过氧化铅用量一般为 5.0 份。

采用过氧化物硫化体系的丁腈橡胶耐热、耐寒性及压缩变形都优于低硫体系的配方，但由于成本较高，硫化时间较长，目前应用还不太广泛。

(4) 树脂硫化体系 采用树脂作硫化剂的硫化胶具有极好的耐热性，但硫化速率慢，需采用高温长时间硫化。常用的树脂为烷基酚醛树脂。如在丁腈橡胶中加入 40 份烷基酚醛树脂，在 155℃下硫化 2h，可获得性能良好的硫化胶。为提高树脂硫化的交联程度，可配用多元胺、多元醇或多异氰酯等，用量为 1～5 份。为提高树脂硫化的反应速率，可配用金属卤化物，如氯化亚锡（$SnCl_2$）、三氯化铁（$FeCl_3$）等，用量为 0.5～2.0 份。

(5) 配位硫化 将配位键用于橡胶材料的交联，是一种新的橡胶硫化方法。向丁腈橡胶中加入无机金属盐粉末（不添加其他交联剂），通过一定的加工工艺使得过渡金属离子与橡胶中氰基之间形成配位键，从而实现橡胶材料的交联。

研究发现，并非所有的金属盐都可以使丁腈橡胶发生配位交联。添加了硫酸铜或氯化锌等无机金属盐的丁腈橡胶经过加热而配位交联，拉伸强度等物理机械性能可以获得到显著提高；而氯化锰、氯化镧和氯化钴等无机金属盐只能使丁腈橡胶发生轻度配位交联，并且不能有效地提高材料的物理机械性能。

配位硫化技术只需添加交联剂金属盐，而无需其他交联助剂，具有工艺简单、可操作性强、可降低加工助剂对操作人员健康的危害、硫化胶物理机械性能优异等特点。

NBR 的代表性硫化体系与特性如图 5-6 所示。

丁腈橡胶比天然橡胶硫化速率慢，因为硫黄在丁腈橡胶中溶解度较小，因此应减少硫黄用量，增加促进剂用量，以调节硫化程度和硫化速率。

硫黄在丁腈橡胶中的溶解度小还会引起硫黄分散不均，造成浅色制品出现褐色斑点，黑色制品出现硬点，结果使制品强度降低，特别是热撕裂强度降低。

丁腈橡胶的高温流动性较好，普通制品一般不需要将胶坯制作成预定的形状。

一般丁腈橡胶硫化后的收缩率一般为 1.5%～2.5%，收缩率会随配方而变化。

丁腈橡胶的硫化条件一般采用温度为 140～200℃，压力为 1.4～3.4MPa，硫化时间随制品大小、形状、胶料配方而变化。为了提高小型制品的生产效率，常推行高温、短时间硫化，如在 170～200℃下硫化 30s～3min 即可。对特厚制

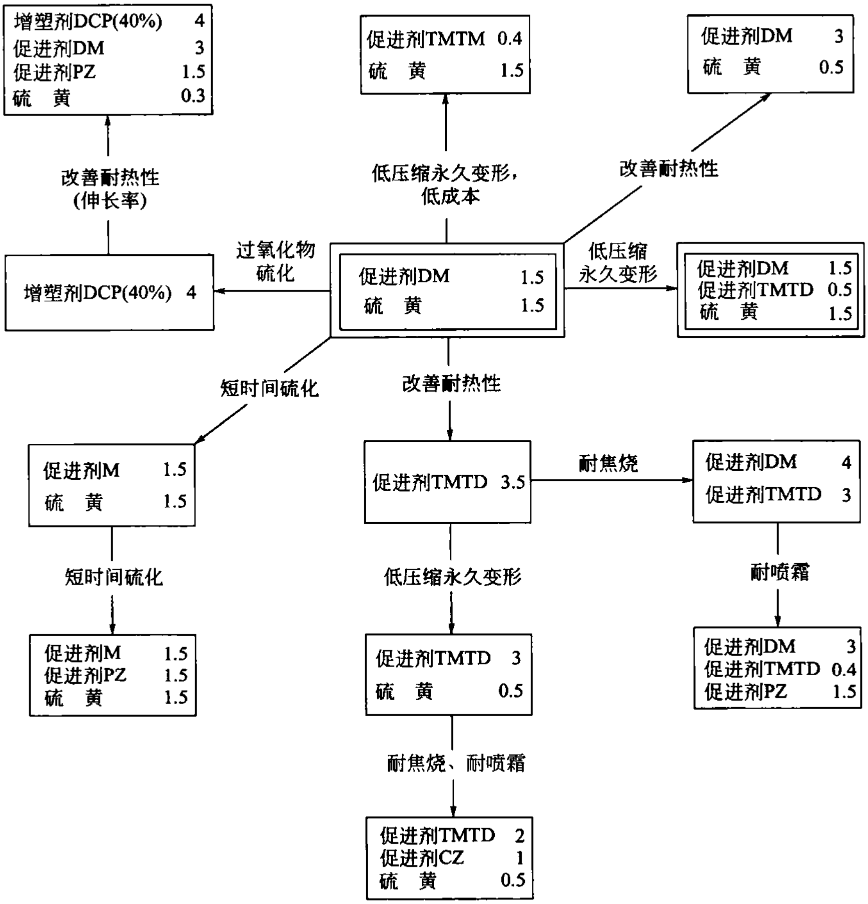


图 5-6 NBR 的代表性硫化体系与特性（单位：份）

品，为避免内部和表层硫化程度不均一而造成在分型线处扯裂，一般应取低温（140～150℃）、长时间硫化。丁腈橡胶厚制品若采取高频预热，可实现内部和表层的均匀硫化。

丁腈橡胶的热稳定性良好，因此既适于高温短时间硫化，也适用于低温长时间硫化。

从硫化工艺来看，丁腈橡胶具有热塑性和良好的热稳定性两个特点。天然橡胶容易出现硫化返原现象，通常在 180℃以上就很难避免。丁腈橡胶则硫化曲线比较平坦，硫化温度范围较宽，甚至在 200℃以上的高温硫化也不出现问题。丁腈橡胶随温度上升显示热塑性，而且随丙烯腈含量增加，热塑性增大。这种性质对模压制品特别重要，即热塑性大则成型流动性好，特别适用于移模法和注压法。

5.9 氢化丁腈橡胶

氢化丁腈橡胶（HNBR）是高饱和结构，其氧化稳定性比丁腈橡胶高约1000倍，热降解温度随氢化度的提高而提高，大约比未氢化丁腈橡胶高30～40℃。与NBR相比，HNBR的双键浓度低，对焦烧时间不必过多担心。HNBR虽然饱和度比较高，但仍含有少量的双键，可用硫黄和过氧化物交联。

采用硫黄硫化体系时，除了第一促进剂外，第二促进剂可采用将秋兰姆类和噻唑类并用的方法，但焦烧时间长，硫化速率慢，也可能出现喷霜现象。

如果采用过氧化物硫化体系，焦烧时间会较短，硫化速率较快，硫化制品具有较高的耐热性和较低的压缩永久变形；常见的过氧化物为双叔丁基苯过氧化二异丙苯。由于HNBR的烯丙基氢含量低于NBR，所以采用过氧化物硫化时应增加其用量。

由于酸性物质（硬脂酸）的干扰，采用硫黄/过氧化物硫化体系的胶料在硫化反应初期会使过氧化物产生的自由基钝化，焦烧时间较长；随着反应的进行，过氧化物产生的自由基数量和活性增大，加上硫黄的作用使硫化速率加快。实验表明，HNBR胶料采用硫黄/过氧化物硫化体系较为合适，例如随着硫黄/DCP硫化体系中硫化剂DCP用量的增大，HNBR硫化胶300%定伸应力和拉伸强度增大，拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度减小，硫化剂DCP用量为5～7份时，HNBR综合性能较好。

通过用DCP、S/TMTD/M和TMTD/DTDM三种硫化体系对兰州石化公司HNBRLH9902进行研究，表明有效硫化体系的焦烧安全性最差，这对注压制品非常不利，相对而言，过氧化物和无硫体系的高温焦烧安全性较好。就反应速率而言，由S/TMTD/M组成的有效体系较快，由TMTD/DTDM组成的硫载体硫化体系较为缓慢，即前者的硫化速率较高而流动时间较短，比较适合模压制品。无硫硫化体系是一种比较安全的硫化体系。

5.10 卤化丁基橡胶

卤化丁基橡胶存在双键，同时具有富于反应性的卤素，因此可用多种硫化方法进行硫化。该种橡胶可利用双键通过硫黄、硫给予体、醌等进行硫化，也可利用卤素通过秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐和硫脲等进行硫化。

目前，市场上销售的卤化丁基橡胶有氯化丁基胶（CIIR）和溴化丁基橡胶（BIIR）两种。氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶的硫化方法和硫化特性基本相同，但后者更富有反应性，而且硫化速率也快。特别是用硫脲硫化时，BIIR的硫化速率要比CIIR快得多。此外，氯化丁基橡胶的应用历史比溴化丁基橡胶的长，成本低，而且加工稳定性也好，因此用途较广泛。

(1) 金属氧化物硫化 氯化丁基橡胶用金属氧化物硫化时，一般使用氧化锌。氯化丁基橡胶添加氧化锌后进行脱氯，与所产生的少量盐酸反应生成氯化锌，而氯化锌成为催化剂进行阳离子聚合，形成稳定的碳-碳交联键。氧化锌单独使用时硫化速率慢，而且硫化程度也低，因此很少采用。而氧化锌与促进剂EZ并用的硫化体系可显著提高硫化速率和交联密度。在卤化丁基橡胶的各种硫化体系中，氧化锌是硫化体系的主要化学药品，缺少氧化锌不仅会降低硫化速率，而且会降低硫化胶的物理性能，特别是压缩永久变形。

(2) 二硫代氨基甲酸盐硫化 氧化锌与促进剂EZ（促进剂ZDC）并用，硫化速率快，而且交联密度也高。在各种二硫代氨基甲酸盐的硫化效果中，其锌盐（PZ、EZ、BZ、PX、ZP、ZTC）、铜盐（TTCU）、碲盐（TTTE）、铁盐（TTFE）和镍盐（NBC）的硫化速率都非常快，而钠盐（S）的硫化性能较差。除了TTCU、NBC之外，PZ、EZ、BZ的焦烧时间依次缩短，与丁苯橡胶等二烯类橡胶硫黄硫化的焦烧时间恰恰相反。另外，NBC是一种防老剂，但它在氯化丁基橡胶中却起着硫化剂的作用，用它可制得与金属黏合性优异的硫化胶。

在二硫代氨基甲酸金属盐中，常用促进剂EZ。它适用于对耐热、耐压缩永久变形有高要求的橡胶制品。

(3) 秋兰姆类化合物硫化 促进剂TMTM（一硫化四甲基秋兰姆）等在硫化中不释放硫的秋兰姆类化合物也可用作氯化丁基橡胶的硫化剂。在硫化过程中，促进剂TMTM与氧化锌反应生成促进剂PZ，而作为硫化剂发挥作用。

此外，促进剂TMTD（二硫化四甲基秋兰姆）等在硫化中释放硫的秋兰姆类化合物，在硫化过程中与氧化锌反应生成二硫代氨基甲酸锌，在成为硫化剂的同时也形成硫黄交联。促进剂TMTM硫化速率较慢，而促进剂TMTD、TRA的硫化速率与促进剂EZ一样比较快。此外，秋兰姆化合物的焦烧安全性优于促进剂EZ。

(4) 硫脲化合物硫化 卤化丁基橡胶与氯丁橡胶、氯醚橡胶等卤化橡胶一样，可用硫脲化合物硫化。硫脲化合物适用于白色胶料配合，其硫化胶的耐臭氧、耐热性良好。1,2-亚乙基硫脲（促进剂NA-22）的焦烧时间和硫化速率较快，而促进剂ETU、EUR、TMU等氯丁橡胶常用的硫脲化合物对于氯化丁基橡胶的硫化速率较慢，而且硫化胶的性能较低。

此外，硫脲化合物配合硫化胶的耐热性比促进剂EZ差，而其压缩永久变形却与使用促进剂EZ的相当。对于硫脲化合物的硫化速率，溴化丁基橡胶快于氯化丁基橡胶，但溴化丁基橡胶存在易焦烧的缺点。

(5) 芳香族胺化合物（防老剂）的硫化 作为橡胶防老剂的芳香族胺类化合物，如防老剂DPPD（N,N'-二苯基对苯二胺）和防老剂ADPA（丙酮与二苯胺的反应产物）等都可用作卤化丁基橡胶的硫化剂。氯化锌是在氧化锌存在下生成的，没有氧化锌就不能进行硫化反应。芳香族胺类防老剂的硫化特征是硫化胶的耐热、压缩永久变形及耐臭氧性能都非常优异。

(6) 二马来酰亚胺硫化　促进剂 PM 在氧化锌存在下可用作氯化丁基橡胶的硫化剂，其硫化速率与促进剂 EZ 一样，比较快。对各种二马来酰亚胺化合物硫化性能研究的结果得知，N,N'-间苯二胺等芳香族二马来酰亚胺化合物的硫化性能比较优异。此外，对烷基苯酚硫化物树脂与二马来酰亚胺化合物并用，硫化速率快，而且可获得耐热性优异的卤化丁基橡胶硫化物。

(7) 硫黄硫化　卤化丁基橡胶的硫黄硫化与丁基橡胶一样，可以采用硫黄与促进剂并用的方法。并用硫化体系一般采取硫黄/促进剂 TMTD/促进剂 M 或 DM 并用。促进剂 TMTD 可提高硫化速率，并用 0.5～0.1 份即可充分硫化，而且可提高硫化胶物理性能。

硫黄/促进剂 TMTD/促进剂 CZ 并用硫化体系的焦烧安全性和硫化速率较好。此外，硫黄与促进剂 TMTD 和促进剂 M 并用体系硫化胶的压缩永久变形及耐热性比促进剂 EZ 硫化胶的差。另外，对于卤化丁基橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶并用胶的硫化，硫黄硫化具有优异的共硫化性。

(8) 烷基苯酚甲醛树脂硫化　烷基苯酚甲醛树脂硫化卤化丁基橡胶的硫化速率要比硫化丁基橡胶时的快，而且硫化充分。其中溴化烷基苯酚甲醛树脂的硫化速率要比非溴化树脂的快。但是，溴化树脂的硫化存在焦烧时间短、焦烧安全性差的缺点。树脂硫化的特点是耐臭氧性、压缩永久变形及耐屈挠性能良好，但耐热性比促进剂 EZ 和秋兰姆硫化的差。

(9) 醌二肟化合物硫化　硫化剂 GM（对醌二肟）的硫化是在促进剂 DM、过氧化铅、铅丹存在下与橡胶反应形成交联的。如图 5-7 所示为氯化丁基橡胶（CIIR）与丁基橡胶（IIR）硫化性能的比较。用醌二肟化合物硫化时，氯化丁基橡胶的硫化速率要比丁基橡胶慢，无特别优势。

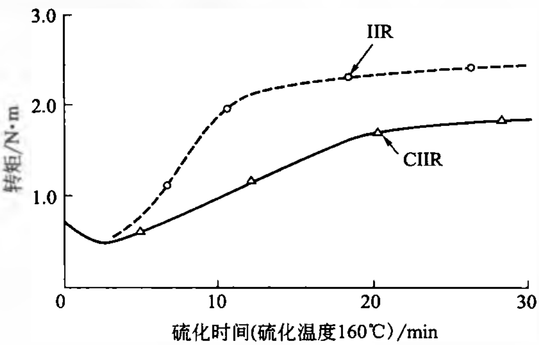


图 5-7　氯化丁基橡胶（CIIR）和丁基橡胶（IIR）的醌二肟硫化曲线

配方（质量份）：橡胶 100；硬脂酸 1；半补强炉黑 40；氧化锌 5；
对-二苯甲酰苯醌二肟 6；铅丹 8；硫黄 1

(10) 有机过氧化物硫化　用过氧化物硫化丁基橡胶时，聚合物主链发生断裂，无交联形成。但对于溴化丁基橡胶，过氧化物能使聚合物交联。溴化丁基橡

胶和氯化丁基橡胶的DCP（过氧化二异丙苯）硫化曲线如图5-8所示。由图5-8可知，氯化丁基橡胶未发生硫化；而溴化丁基橡胶进行了硫化，但硫化程度低，硫化胶性能差。

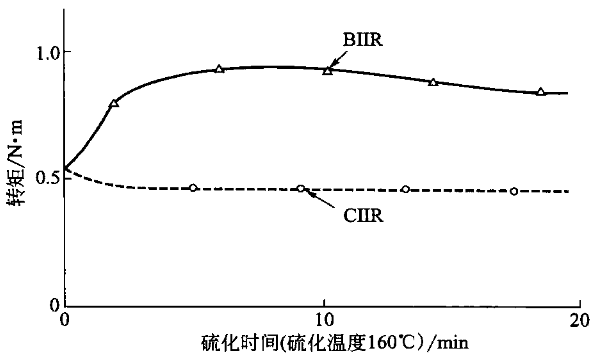


图5-8 溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶的过氧化二异丙苯硫化曲线
配方（质量份）：橡胶100；硬脂酸1；半补强炉黑40；过氧化二异丙苯3

(11) 低温硫化 丁基橡胶的低温硫化需要长时间，而且比较困难，但对于硫化速率快的卤化丁基橡胶则可在较短时间内完成硫化。

配合时无论采用哪一种硫化体系，都应根据橡胶制品所要求的物理性能进行选择。对于卤化丁基橡胶而言，因硫化剂等配合剂的迁移性很小，所以难以产生喷霜现象，与三元乙丙橡胶的情况相同，无需考虑硫化剂选择的次序。

卤化丁基橡胶的硫化体系及其所用的化学药品有多种多样，但无论何种硫化体系都有氧化锌存在。在配方设计时，应根据最终橡胶制品的性能、加工方法选择相应的硫化体系及其化学药品。卤化丁基橡胶各种硫化体系的特征见表5-4。

表5-4 卤化丁基橡胶各种硫化体系的特征

硫化体系	一般用量/份	特征	用途
硫黄硫化	氧化锌 5 促进剂TMTD 1 促进剂DM 1 硫黄 2	拉伸强度最大，定伸应力、撕裂强度也较大，但耐热、耐臭氧、耐屈挠性稍差	用于与其他硫黄硫化橡胶并用胶的硫化
树脂硫化	氧化锌 5 促进剂DM 2 烷基或溴化烷基酚醛树脂 4～5	硫化充分，耐臭氧化、压缩永久变形良好，但老化后的伸长率、撕裂强度较低	用于耐臭氧制品的老化
秋兰姆、秋兰姆/噻唑硫化	促进剂TMTD 1～2 氧化锌 5 促进剂TMTD 1～2 促进剂DM 2 氧化锌 5 氧化镁 ≥0.25	耐热性好，拉伸强度大，可用于最通常的配合，但秋兰姆单一硫化体系易焦烧	用于耐热输送带等一般制品的硫化
氧化锌硫化	氧化锌 5	因不用有机促进剂，所以毒性小，但硫化速率慢，拉伸强度、定伸应力低	用于与食品接触的橡胶制品的硫化

续表

硫化体系	一般用量/份		特 征	用 途
胺及硫脲硫化	促进剂 NA-22	2	耐臭氧、耐水性良好，但易焦烧，拉伸强度低，耐屈挠、耐热性差	用于耐臭氧、耐水性橡胶制品的硫化
	氧化镁	1		
	氧化锌	5		
	促进剂 EUR	4		
	硫黄	0.95		
Permalux 硫化	Permalux	2	硫化非常充分，耐油、耐水性、耐蒸汽性好，但易焦烧，且拉伸强度和撕裂强度低	用于耐油、耐水、耐蒸汽橡胶制品的硫化
	氧化镁	2		
	氧化锌	5		
二硫代氨基甲酸盐硫化	促进剂 EZ	1.5	压缩永久变形小，耐屈挠性也好	用于低压缩永久变形制品的硫化
	氧化锌	5		

5.11 硅橡胶

硅橡胶为饱和度高的橡胶，通常不能用硫黄硫化，而采用热硫化。

用于热硫化硅橡胶的硫化剂主要是有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物、高能射线等，其中最常用的是有机过氧化物，这是因为有机过氧化物一般在室温下比较稳定，但在较高的硫化温度下能迅速分解，从而使硅橡胶交联。硅橡胶常用硫化剂有 DCP、BP、DCBP、TBPB、DTBP、DBPMH（双 2,5），其中以 DCP 和双 2,5 为最常用。

这些过氧化物按其活性高低可以分为两类：一类是通用型，活性较高，对各种硅橡胶均能起硫化作用，主要有 BP 和 DCBP；另一类是乙烯基专用型，活性较低，仅能对含乙烯基的硅橡胶起硫化作用，主要品种有 DTBP、TBPB、DCP、DBPMH。

这两类过氧化物不仅硫化活性不同，而且对混炼硅橡胶的工艺性能和硫化胶的性能的影响也不同。它们的主要区别如下。

① 使用通用型过氧化物的混炼硅橡胶硫化温度低、硫化时间短，使用 DCBP 的混炼硅橡胶特别容易焦烧；使用乙烯基专用型过氧化物的混炼硅橡胶硫化温度高、硫化时间长、不会产生焦烧现象。

② 通用型过氧化物分解时生成酸性产物，对硅橡胶起降解作用，不适用于厚制品的生产，二次硫化工艺复杂，硫化胶的高温压缩永久变形较大；乙烯基专用型过氧化物分解时生成酮、醛等危害性较小的产物，可以改善硫化胶的高温压缩永久变形性能，并适合于厚制品的生产，二次硫化工艺简单。

③ 通用型过氧化物用量对硫化胶的性能影响较大；乙烯基专用型过氧化物用量对硫化胶的性能影响较小。

④ 通用型过氧化物不能用于含炭黑的混炼硅橡胶；乙烯基专用型过氧化物可用于含炭黑的混炼硅橡胶。

除了两类过氧化物的一般区别外，每一种过氧化物还有各自的特点。硫化剂

BP是模压制品最常用的硫化剂，硫化速率快，生产效率高，但不适宜于厚制品的生产。硫化剂DCBP因其产物不易挥发，硫化时不加压也不会产生气泡，特别适宜于压出制品的热空气连续硫化，但它的分解温度低，易引起焦烧，胶料存放时间短。硫化剂BP和DCBP均为结晶状粉末，易爆。为了安全操作和易于分散，通常将它们分散于硅油或硅橡胶中制成膏状体，一般含量为50%。硫化剂DTBP的沸点为110℃，极易挥发。胶料在室温下存放时硫化剂就挥发，最好以分子筛为载体的形式使用。硫化剂DTBP不会与空气或炭黑起反应，可用于制造导电橡胶及模压操作困难的制品中。硫化剂DBPMH与DTBP类似，但常温下不挥发，它的分解产物挥发性很大，可以缩短二段硫化时间。硫化剂DCP在室温下不挥发，具有乙烯基专用型的特点，同时分解产物挥发性也较低，可以用于外压小的场合硫化。硫化剂TBPB可用于制造海绵制品。

过氧化物的用量受多种因素的影响，例如，生胶品种、填料类型和用量、加工工艺等。一般来说，只要能达到所需的交联度，硫化剂应尽量少。但实际用量要比理论用量高得多，因为必须考虑到多种加工因素的影响，如混炼不均匀，胶料贮存中过氧化物损耗，硫化时空气及其他配合剂的阻化等。

对于乙烯基硅橡胶模压制品用胶料来说，各种过氧化物常用的范围是：硫化剂BP 0.5～1.0份；硫化剂DCBP 1.0～2.0份；硫化剂DTBP 1.0～2.0份；硫化剂DCP 0.5～1.0份；硫化剂DBPMH 0.5～1.0份；硫化剂TBPB 0.5～1.0份。

硅橡胶的硫化不是一次完成，而是分两个阶段完成：第一个阶段胶料在加压下（如模压硫化、硫化罐直接蒸汽硫化）或常压下（热空气连续硫化）进行加热定型，称为一段硫化（或定型硫化）；第二阶段是在烘箱中进行高温热空气硫化，以进一步稳定硫化胶的各项物理机械性能，称为二段硫化或后硫化。

模型制品硫化可采用平板硫化、传递模压硫化和注压硫化。

硅橡胶制品硫化时，一般不使用脱模剂，应迅速装料、合模、加压，否则容易引起焦烧。

压出制品可采用蒸汽加压硫化、热空气连续硫化、液体硫化槽连续硫化、鼓式硫化和辐射硫化等方法。

混炼型硅橡胶几乎都是用过氧化物硫化，硫化设备也与其他合成橡胶大致相同。但是，需要注意的是，硅橡胶中一旦混入异种成分，其硫化胶的物理机械性能就会显著降低。因此，最好用专用设备加工硅橡胶。

5.12 氟橡胶

氟橡胶与其他橡胶一样，需采用交联手段对其进行加工，从而制得可满足应用要求的氟橡胶材料。但氟橡胶与传统橡胶又不同，它是一种高度饱和的含氟聚合物，一般不用硫黄进行硫化，同时，为了获得最佳的物理性能，常用氟橡胶需

通过两步硫化过程获得：第一步硫化是在一定的温度（150～180℃）和压力下（10～30MPa）进行；第二步硫化（二段硫化）是在200～250℃的空气中常压下进行12～24h。

不同种类的氟橡胶，使用的硫化体系及硫化过程也不同，经过近50年的氟橡胶实用硫化体系研究，氟橡胶的硫化体系主要有四种。

① 有机二胺类　通过分子结构中含有2个氨基的化合物进行硫化。

② 二羟基化合物类　在促进剂的存在下，通过分子结构中含有2个羟基的化合物进行硫化。

③ 有机过氧化物类　通过过氧化物及多官能化合物进行硫化。

④ 辐射交联类　通过高能辐射进行硫化。

根据交联机理可归纳为离子型和自由基型两种。离子型包括有机二胺类硫化和双酚类硫化体系，自由基型包括有机过氧化物类和辐射交联类体系。

段栋等比较了3# 硫化剂（*N*,*N*'-双亚肉桂基-1,6-己二胺）、双酚AF+BPP、有机过氧化物（双-2,5+TAIC）三种硫化体系对氟橡胶的硫化特性影响。结果表明：3# 硫化剂体系的硫化速率慢，转矩上升缓慢；双酚AF+BPP复合硫化体系的焦烧时间长，操作安全性最好，同时硫化速率快；有机过氧化物体系的硫化速率快，硫化胶的拉伸强度高。

梁中华等研究了双酚AF硫化体系中硫化剂双酚AF、促进剂BPP对氟橡胶硫化特性的影响，以及硫化温度对硫化特性的影响。结果表明，在双酚AF硫化体系中，当BPP用量一定时，增加双酚AF的用量可以改善胶料的流动性，延长焦烧时间，提高交联密度，但是过量的双酚AF会使正硫化时间延长，影响生产效率。当双酚AF用量一定时，增加BPP的用量对交联密度影响不是很大，但会使焦烧时间和正硫化时间大大缩短，同时会影响胶料的初始流动性。随着硫化温度的提高，焦烧时间和正硫化时间均呈缩短的趋势，最大平衡转矩和最低转矩均呈下降的趋势。

胡钊等选用有机二胺类的1#（六亚甲基二胺氨基甲酸盐）和3#（*N*,*N*'-双亚肉桂基-1,6-己二胺）硫化剂以及二羟基类的双酚AF硫化体系，探讨其对不同牌号26型氟橡胶性能的影响。结果表明，双酚硫化体系赋予三种胶料最好的硫化特性，正硫化时间短，焦烧性能好，硫化平坦性好；并且双酚硫化体系具有最优的综合物理机械性能和压缩永久变形性能。

5.13 氯醚橡胶

氯醚橡胶主链含有醚键，侧链上有氯甲基，是一种饱和的聚醚型橡胶，这种独特的结构决定了它具有良好的耐热性、耐寒性、耐油性、耐臭氧性，优异的耐气透性和减震性能，广泛应用于汽车、航天器发动机、冷冻机械、石油钻采设备的密封制品。

氯醚橡胶一般是利用其侧链氯甲基的反应热进行硫化的。在硫化速率方面，均聚氯醚橡胶和共聚氯橡胶差异不大，共聚氯醚橡胶稍快些；在硫化度方面，均聚氯醚橡胶略高于共聚氯醚橡胶。氯醚橡胶常见的硫化体系主要有以下几类。

(1) 硫脲类的硫化

① 硫脲类与金属化合物并用　最常用的金属是铅和镁。以氧化物效果最好，也可使用其脂肪酸盐、磷酸盐、碳酸盐等。硫脲类中以促进剂 NA-22 的硫化速率最快，二烷基硫脲、三烷基硫脲的硫化速率则递减，硫脲因分散性差，很难获得性能良好的硫化胶，芳香族硫脲因硫化速率过慢，一般不能采用。四烷基硫脲在通常的硫化条件下不能硫化。

② 硫脲类和硫黄或含硫化合物并用　作为含硫化合物，多硫化物较好，特别是四硫化双（1,5-亚戊基）秋兰姆和多硫化四甲基秋兰姆等。该硫化体系硫化诱导期长，硫化平坦性好。多硫化合物的这种特性，随其所含硫原子数增加而降低，而二硫化四甲基秋兰姆最为优异。

③ 硫脲类与硫黄、含硫化合物、金属氧化物并用　将上述①、②两种硫化体系进行组合，可提高硫化速率和硫化胶物性。作为含硫化合物，一般含硫原子多的并用效果大，而且硫化速率快、硫化胶物性好。此外，与二硫化物并用时，硫化诱导期长，硫化平坦性好。与硫黄并用时，硫化胶的拉伸强度和压缩永久变形都大。

(2) 胺类化合物硫化

① 用多元胺硫化　用聚亚烷基多胺硫化可获得良好性能，烯丙基多胺虽可用于硫化，但其硫化速率太慢，三聚氰胺不能用于硫化。

② 胺类与含硫化合物并用　某些一元胺、多胺化合物与硫黄和秋兰姆类、噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类含硫化合物并用，可提高硫化性能和硫化速率。三乙基三亚甲基三胺与硫黄并用要比与含硫化合物并用的效果好，而三亚乙基四胺、乙醇胺等胺化物与秋兰姆多硫化物并用的效果好。

③ 胺类和含硫化合物、尿素化合物三者并用　在上述②的硫化体系中，若并用尿素化合物，可进一步提高硫化速率，但此时若并用硫脲类化合物则效果较不明显。

(3) 碱金属的硫化物　碱金属的硫化物、硫氢化物、硫代碳酸盐等单用或和其他化合物并用，均可硫化氯醚橡胶。

(4) 氰酸盐和含有活性氢的化合物并用　用于氯醚橡胶的氰酸的碱金属盐、铅盐和丙三醇等某些化合物并用体系硫化，可制得良好的硫化胶。此体系的脱模性好，对模型污染少，但硫化速率稍慢。

(5) 多硫化秋兰姆　多硫化秋兰姆类也可单独用于硫化氯醚橡胶，并用氧化镁可使其活化，但硫化速率非常慢。

(6) 三嗪衍生物　采用被 2～3 个硫醇（SH）置换的硫代三嗪衍生物硫化，可制得良好的硫化胶。此体系的硫化速率随衍生物的种类而变化，并用胺

类可促进硫化。采用此体系硫化速率较快，压缩永久变形较小，不需要进行二次硫化。

现在工业上常用的三嗪衍生物是2,4,6-三硫醇基硫代三嗪（简称TTCA），它通常与酸接受体氧化镁、磷酸钙并用。采用此体系时，均聚氯醚橡胶和共聚氯醚橡胶的硫化速率差别较大，前者常用促进剂D作活性剂，后者则使用*N*-(环己基硫代)苯二甲酰亚胺作迟延剂。

邵壮等研究了TCY（三聚硫氰酸）硫化体系和NA-22硫化体系对共聚型聚醚橡胶性能的影响。结果表明，与传统促进剂NA-22/四氧化三铅硫化体系相比，TCY/TMTD硫化体系胶料的硫化速率最快，硫化胶的压缩永久变形最小，其他物理性能良好。在TCY/TMTD硫化体系中，TCY和TMTD的最佳用量均为1份。

翁国文等研究了硫化剂TCY和促进剂TMTD、促进剂D用量对均聚型氯醚橡胶性能的影响。结果表明，随着硫化剂TCY用量的增大，胶料的t_{10}、t_{90}减小；在促进剂TCY/TMTD体系中，TCY用量为0.8～1.2份、TMTD用量为1.0份；在促进剂TCY/D体系中，TCY用量为0.8～1.0份、促进剂D用量为0.5份；此时硫化胶的物理机械性能较好。

氯醚橡胶在通常的硫化时间内，往往硫化反应不能完成，应充分进行二次硫化或尽量提高硫化速率。

氯醚橡胶的平板硫化温度一般为150～160℃，如用三甲基硫脲硫化，硫化温度可提高到170℃。为降低压缩永久变形，还要在烘箱中进行二次硫化，条件为150℃×6h，也可用热空气、过热蒸汽或盐浴连续硫化。氯醚橡胶制作的涂料，也可在室温下硫化，但时间较长。

5.14 聚氨酯橡胶

混炼型聚氨酯橡胶依其结构不同，而采用不同的硫化体系。大体可以分为三种：分子中含有双键的橡胶可以用硫黄或过氧化物硫化；分子中不含双键的橡胶只能用过氧化物硫化；端基为羟基时，则用异氰酸酯硫化。

采用硫黄硫化的橡胶也加入促进剂进行加速或引发硫化反应，但用量要多一些。一般硫黄硫化时拉伸强度较高、拉断伸长率较大，但永久变形较大。

过氧化物可以用来硫化饱和或非饱和的混炼型聚氨酯橡胶，主要通过亚甲基自由基来进行。常用的过氧化物有烷基或烷代芳基过氧化物、二芳基过氧化物、二烷基过氧化物等，如过氧化二异丙苯都能给出较好的性能。另外，在过氧化物硫化的配方中，最好不要使用酸性填料，可能会降低交联密度；也不宜用古马隆树脂，因其对过氧化物硫化有阻碍作用。硫化温度一般在150～210℃。相对于硫黄硫化胶料，过氧化物硫化的胶料拉伸强度较低，但永久变形较小。

异氰酸酯硫化的混炼型聚氨酯橡胶，由于分子量较小，在 2 万以下，分子的端基为羟基，所以硫化之后分子链的长度增加，因而胶料强度较好。

5.15 氯磺化聚乙烯橡胶

氯磺化聚乙烯橡胶（CSM）的硫化机理非常复杂，硫化体系也有多种，其代表性硫化体系见表 5-5。此外，这些硫化体系一般是采用以硫化剂和酸接受剂发挥作用的金属氧化物与季戊四醇、有机促进剂的组合，或者金属氧化物与有机促进剂的组合。但作为特种硫化体系，也有采用环氧树脂、马来酸酐缩亚胺和过氧化物硫化体系。最近报道采用水化碳酸氢氧化镁铝类硫化体系，以作为改善氧化镁硫化体系耐水性欠佳的一种方法。

氧化镁硫化体系适用于浅色 CSM 制品的配合，但硫化胶的耐水性较差，为改善这一缺陷，采用水化碳酸氢氧化镁铝类硫化剂有一定效果。此外，广泛用于一般合成橡胶的氧化锌和锌化合物，对于 CSM 有促进脱盐酸和促进热老化的作用，因此在 CSM 与其他橡胶并用或接触使用时就要注意这一问题。氯磺化聚乙烯橡胶代表性的硫化体系见表 5-5。

表 5-5 氯磺化聚乙烯橡胶代表性的硫化体系

氯磺化聚乙烯橡胶硫化体系		特征
通用制品用金属氧化物配方	氧化镁	1. 用于无需特别耐水、耐化学品性能的制品 2. 用于白色和有色制品
	氧化镁/多元醇	1. 使用季戊四醇、多价醇 2. 耐水、耐化学品性稍差 3. 用于白色和有色制品
	一氧化铅	1. 耐水、耐化学品性良好 2. 用硬脂酸作加工助剂易焦烧 3. 黑色制品专用配方
	一氧化铅/氧化镁	1. 耐热、耐油性在金属氧化物硫化体系中最高 2. 黑色制品专业配方
	三碱式马来酸铅	1. 加工性能良好 2. 电绝缘性、耐候性、耐老化性良好 3. 有色制品配方
特种制品用特殊配方	环氧树脂	1. 耐水、耐氧化性、耐化学品性能优异 2. 有黏着性，与金属黏合力大 3. 定伸应力小，伸长率和永久变形大 4. 用于白色和有色制品
	过氧化物	1. 压缩永久变形优异 2. 耐热、耐油性能优异 3. 用于白色和有色制品(纯白硫化胶)
	马来酸酐缩亚胺	1. 耐热、耐油性能优异，压缩永久变形优异 2. 拉伸强度、伸长率很低 3. 可用于白色和有色制品

5.16 各种橡胶并用及其硫化特性

硫化是取得硫化橡胶的特殊过程。在并用橡胶中，因为存在着微观的两个橡胶相，因此必须使两个橡胶相达到共硫化才能使并用橡胶具有优良的物理机械性能和使用性能。所谓并用橡胶的共硫化，有两方面的含义：一是各橡胶相硫化时，能在各相内、在同一时间达到正硫化点，即同步硫化；二是在各橡胶相界面间产生共交联。

影响并用橡胶共硫化的因素很多，但从配方设计上来考虑，主要影响因素如下。

(1) 硫化剂在并用橡胶中的分配 常用的硫化剂和促进剂一般都能溶于橡胶中，但是其溶解度随各种橡胶而异。各种硫化剂在 150℃以下，在不同橡胶中的溶解度见表 5-6。

表 5-6 硫化剂在橡胶中的溶解度（150℃） 单位：质量份

橡胶	硫化剂			
	S	DM	DOTG	TMTD
烟片胶	15.3	11.8	11.8	12
丁苯橡胶-1502	1.8	1.7	22	>25
顺丁橡胶	10.6	10.8	10	>25
三元乙丙橡胶	2.2	0.4	5.3	3.8
氯丁橡胶	>25	>25	>25	>25
丁基橡胶	9.7	5.4	4.4	3.8
氯化丁基橡胶	9.8	4.0	7.0	2.5

(2) 各种橡胶对硫化剂的反应性 橡胶的硫化速率取决于橡胶与硫化剂的反应性。实验结果表明，各种橡胶对不同硫化剂的反应性有很大的差异，这种差异，往往是造成并用橡胶共硫化不良的原因。

(3) 提高并用橡胶共硫化程度的方法

① 尽量选择具有共硫化基础的并用橡胶组分。

② 选择一种共硫化体系来平衡并用橡胶两相间的硫化速率。

③ 平衡硫化促进剂在各橡胶相中的浓度分配。

④ 预先增大活性小的橡胶的反应能。

5.16.1 NR 并用胶

天然橡胶不具备的性能，基本上可通过与各种合成橡胶的并用加以实现。

NR/CR (50/50) 并用时采用硫黄/促进剂硫化体系（硫黄 2 份、促进剂 DM 0.7 份、促进剂 D 0.3 份），并用结果使天然橡胶的耐油、耐候性和氯丁橡胶的耐撕裂、耐屈挠性得到改善。

为了改善天然橡胶的耐臭氧性，天然橡胶可以和乙丙橡胶并用，采用硫黄/促进剂/过氧化物（促进剂 DM 0.5 份，促进剂 D 0.4 份，DCP 2.25 份）硫化体系，其硫化胶的一般物理机械性能和耐热老化性能较优异。

齐兴国等研究了天然橡胶（NR）/三元乙丙橡胶（EPDM）并用胶的硫化性能，当并用比为 50/50 时，NR/EPDM 并用胶以 DCP/硫黄/促进剂 DTDM/促进剂 CZ 为硫化体系，具有较好的同步硫化性，并用硫化胶的拉伸强度接近 NR 与 EPDM 的加和平均值，具有较好的共硫化性。

吴荻研究了 NR/PVC 并用胶的性能。结果表明，并用胶的黏度大于 NR 胶料的黏度；用促进剂 TMTD 0.5 份，促进剂 CBS 1 份，硫黄 1.5 份的硫化体系硫化的 NR/PVC 并用胶，其正硫化时间通常都长于 NR 混炼胶的正硫化时间。对于用过氧化物硫化的并用胶其 $t_{c_{90}}$ 值呈相反的情况。随着 PVC 在聚合物并用胶中用量的增加，焦烧时间缩短。

5.16.2 丁苯橡胶并用胶

与天然橡胶相比，丁苯橡胶的耐老化性（耐热老化、耐臭氧老化）好，但为了得到特殊性能可与其他橡胶并用。

丁苯橡胶/氯丁橡胶并用胶通过采用硫黄/促进剂体系，如促进剂 TMTM 1.0 份、促进剂 DT 1.0 份、硫黄 1.5 份，以及无硫配合，如促进剂 DT 1.0 份、促进剂 TRA 1.5 份，丁苯橡胶的耐臭氧、耐油性得以提高，改善了氯丁橡胶的低温性能，同时也降低了成本。

5.16.3 顺丁橡胶并用胶

顺丁橡胶（BR）的耐磨耗、低生热、耐寒等性能较优异，但其加工性能和耐撕裂性较差。因此，实际生产中顺丁橡胶很少单独使用，多与天然橡胶或丁苯橡胶进行并用。

BR/ENR（环氧化天然橡胶）并用，硫化体系采用硫黄/促进剂（硫黄 2.0 份，促进剂 CBS 0.5 份）。ENR 具有耐透气性、耐油性和潮湿路面抓着能力好的优点，因此可用于制造轮胎。BR/ENR 的并用比以 40/60 为最佳。

第6章　硫化工艺常见质量问题及解决办法

橡胶制品在多数场合是配件的一部分，其形状和性能由其用途决定。制品形状由模具确定，而制品性能则取决于胶种的选择和配方设计。硫化制品可在尺寸和外观方面进行评价，其性能可在配方设计阶段进行试验研究。制品加工是由生胶和配合剂的称量、混炼、预成型、硫化、修边和检查一系列工序组成的。大部分橡胶制品生产厂家的加工机械相同而加工条件不同，不同特性的制品因配方不同也存在加工难易等问题，此时生产技术水平就起着至关重要的作用。

生产现场使用的混炼胶大都不是一种而是多种，使用的模具依制品形状和模腔数的不同也有许多种，因此混炼胶的管理也是一个重要的影响因素。

根据硫化工序的试行结果，用最好的硫化条件，实行标准化并按规定条件生产，但有时仍会出现不合格品。硫化出现不合格品有时也无规律可循，在某一时期集中出现不合格品和在某一时间不出现不合格品等成为难以控制的问题。此外，制品售后的耐久性（在规定期限内不出毛病）有时也会出问题，有时也与工序中产生不合格品的季节相符合。

6.1　硫化制品外观质量缺陷与状况

对硫化制品主要从其外观角度进行评价，根据外观缺陷推断其产生的原因（表6-1）。

表6-1　硫化制品外观缺陷缺陷与产生原因

硫化制品外观	缺陷	产生原因
1. 表面状况	表面不光滑	胶料混入高黏度凝胶
	胶边周围晕映花纹	(1)硫化温度过高 (2)排气方法不当
2. 缺料	有无光泽的凹凸花纹	部分胶料附着在模具上
	装胶量不足，形状不良	(1)胶料流动性太差 (2)胶料称量错误 (3)模具表面有问题

续表

硫化制品外观	缺陷	产生原因
3. 凹斑	表面局部塌陷	(1)胶料流动性太差(不足或过大) (2)胶料黏性过大 (3)硫化压力不足 (4)模腔内残存气体
4. 表面起孔	微小凹陷	(1)热熔融物质分散不均 (2)聚集粒子(块)脱落 (3)模具表面烧结异物
5. 产生麻点	微小的突起、起泡	(1)混入杂质 (2)树脂等分散不均 (3)硫化体系配合剂分散不均
6. 内部缺陷	起泡	胶料中混入水分
	呈海绵状、发孔	(1)硫化压力不足 (2)导热的影响 (3)内部硫化不足
7. 熔合部不良(熔合痕)	产生裂口和伤痕	(1)胶料流动性差(泄压) (2)渗出物质的影响 (3)脱模剂的影响 (4)模具部分污染(熔合部)
8. 开模缩裂	胶边部分产生的凹状表面破坏	(1)硫化温度不当(过高) (2)中心模温度不足 (3)导热的影响(向内部传导)
9. 形状不合理与变形	收缩状态异常	胶料流动异常(焦烧)
	硫化后的变形	变形回复(焦烧)
	复合材料的变形	(1)线膨胀系数的差异 (2)布等织物的变形回复
10. 流痕	沿胶料流动方向呈筋状花纹	(1)存在黏度差异胶料的流动 (2)渗出物质的影响 (3)喷霜物质的影响 (4)隔离剂、脱模剂的影响
11. 表面破坏	硫化制品表面呈薄膜状	(1)存在非相容层(异种) (2)气泡的影响 (3)硫化压力不稳定(泄压)
12. 尺寸不良	纵横向尺寸不良	(1)胶料的流动性(胶料温度)变化 (2)硫化温度设定的变更 (3)硫化压力的变更(机械的变更)
	厚度方向尺寸不良	(1)胶料流动方向(方法变更) (2)胶料的流动性(胶料温度) (3)计量错误

续表

硫化制品外观	缺陷	产生原因
13. 脱模不良	硫化制品难以从模具取出	(1)欠硫或过硫状态 (2)模具表面污染 (3)脱模剂的浓度或品种变更
	产生外伤	(1)由模具结构不当引起 (2)胶料高温时物理性能降低
14. 模具污染	模具在短时间内污染，附着物堆积，造成外观不良	(1)硫化不足 (2)配合剂烧结固着 (3)渗出物质炭化 (4)喷出物质固着 (5)脱模剂的浓度或品种变更
15. 黏合不良	被粘材料界面剥离	(1)被粘材料表面处理不当 (2)胶黏剂选择不当 (3)胶黏剂操作(搅拌等)不当
	胶黏剂与硫化胶界面附近黏合不良	(1)胶黏剂的浓淡(涂布方法) (2)残存溶剂，干燥条件错误 (3)硫化速率不当(过快)
16. 喷霜	硫化制品表面的喷粉现象	(1)欠硫 (2)挥发物附着在表面上 (3)硫化后立即冷却 (4)非相容性物质析出表面等
17. 渗出	硫化制品表面上渗出液体状物质	(1)软化剂选择不当(变更品种) (2)防粘剂选择不当(吸湿等)
18. 变色、污染	有色制品变色	(1)硫化温度的影响(变动) (2)硫化后处理不当(高温堆放)
19. 老化	老化速率加快	(1)硫化条件变更等 (2)后硫化、二次硫化的影响

6.1.1　表面状况

如图 6-1 所示为不光滑表面产生原因。如图 6-2 所示为胶边周围的晕映状况。如图 6-3 所示为胶板制品有无光泽和花斑的示例。

6.1.2　缺料

通常混炼胶在流动中发生的问题是缺料，有时与混炼胶产生焦烧现象有关系。此外，有时模具表面污染时会因混炼胶流动不顺畅而达不到所需要的距离。因此，对模具表面状态的管理很重要，对于由喷射介质洗涤的模具要注意其工作面的粗糙程度。

6.1.3　缺胶

如图 6-4 所示为橡胶制品缺胶示例。橡胶制品缺胶有时缘于胶料的黏性。

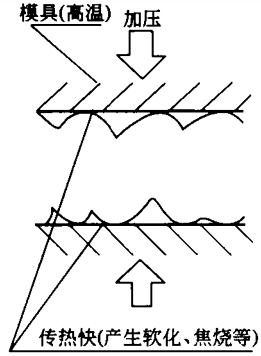


图 6-1 不光滑表面产生原因

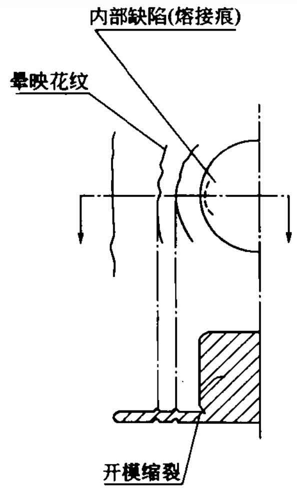


图 6-2 胶边周围的晕映花纹状况

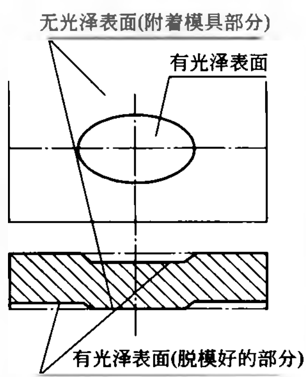


图 6-3 胶板制品有无光泽和花斑的示例

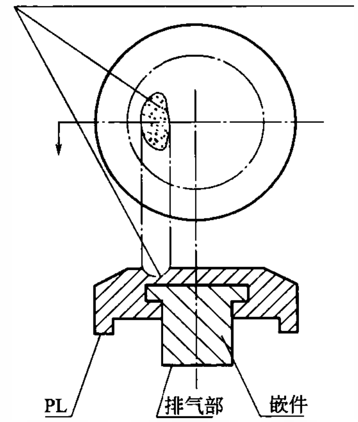


图 6-4　橡胶制品缺胶示例（有时由胶料黏性引起）

6.1.4　表面空隙

表面空隙是橡胶制品表面产生的微小凹陷，这种凹陷多由硫化温度下熔融物质的分散不均所致，不仅要考虑表面产生的空隙，而且要考虑制品内部产生的空隙。空隙可能由混炼时的二次聚集块等引起，即聚集块黏着在模具上，每次注射会在同一地方发现空隙。用硫黄作为硫化剂时，橡胶制品在物理性能方面也变得异常。即使没有所谓的空隙也要注意氧化锌是否均匀分散。

6.1.5　产生麻点

这是硫化制品表面出现的微小暗泡或凸起，多为混入线膨胀系数不同的异材引起，必须探求混入来源。此外，对于硫化速率或硫化体系不同的异材，表面可能出现异常，但表面无异常时在制品使用中有时也会发生问题。另外，橡胶制品表面的麻点有时也与混炼机械因结露产生的水分有关系。

6.1.6　内部缺陷

橡胶制品内部的缺陷如图 6-5 所示。由于硫化机的油压回路不完备，硫化压力降低至完全不能抵抗胶料的热膨胀也成为内部缺陷的原因。

6.1.7　熔合部不良

如图 6-6 所示为橡胶制品硫化熔合部不良的示例。混炼胶产生焦烧有时也是硫化制品熔合部产生熔合不良的原因。对于产生熔合部的模具，污染物在这部分上堆积就会显著出现熔合部。对于模具而言最好是将熔合部设计成便于清扫的结构。

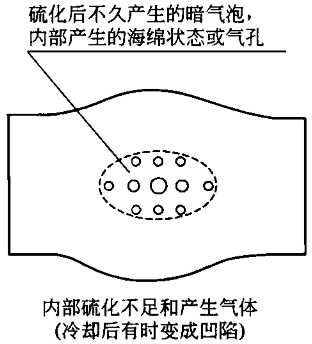


图 6-5 橡胶制品内部的缺陷

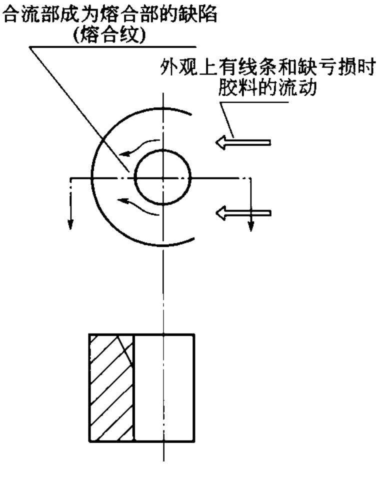


图 6-6 橡胶制品硫化熔合部不良的示例

熔合部的强度一般要与非熔合部相同，但在被断定为表面缺陷时，会因制品的拉伸造成缺陷增长而呈现破坏的状态。

6.1.8 开模缩裂

如图 6-7 所示为带型芯模具硫化的中空制品开模缩裂的示例，因型芯升温引起热膨胀使内压上升，所以进行硫化的表面从 PL（分型面）向外挤出。如图 6-8 所示为块状橡胶制品开模缩裂的示例。

橡胶制品产生开模缩裂的主要原因是与模具接触的制品表面和制品内部存在的温度差异，因此要减小该温差及制品表面与内部的硫化速率的差异。注射法和移模法可将充满模腔的未硫化橡胶的温度从内部提高。另外，有时采用暂时使模具表面温度降低的方法也有效果。混炼批量的焦烧时间之差可用这种方

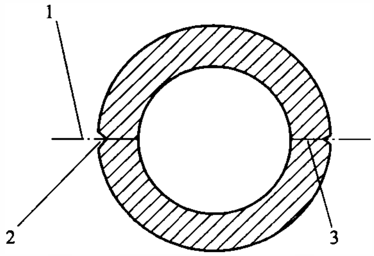


图 6-7　带型芯模具硫化的中空制品开模缩裂的示例

1—分模面（PL）；2—胶边部分卷曲向内凹陷；

3—与圆筒内部熔合纹相似的缺陷（芯模温度低于外模时容易产生）

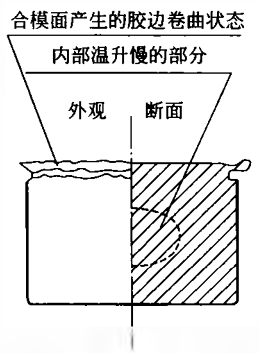


图 6-8　块状橡胶制品的开模缩裂的示例

法解除。

6.1.9　制品变形

当流动大的部分产生焦烧时，或橡胶与塑料、金属、织物进行硫化黏合的复合橡胶制品，由于热膨胀差的原因（一般橡胶材料的热膨胀系数较大），该复合制品在进行冷却时，会呈蜷曲样的变形（图 6-9）。硫化制品在冷却前用维护形状的夹具等进行矫正则可以减轻这种变形。

对于块状橡胶制品，将混炼胶装入模具时，堆放部分有时出现表面异常现象。原因可能有喷霜或渗出物质的影响、硫化胶受热传导影响产生的开模缩裂以及使混炼胶流动性较小的装胶方法等。如果能得到使混炼胶压片表面变光滑的温度，则可将该温度作为装胶的最低温度进行预热。此外，要致力于采用增进胶料在模腔内流动的方法的研究。

6.1.10　流痕

如图 6-10 所示为橡胶制品浇注法成型硫化的流痕示例。

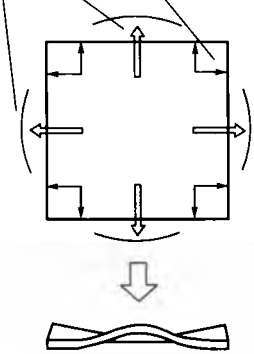


图 6-9 板状橡胶制品硫化时胶料的流动与制品变形
上部为模压硫化投影面；下部为侧面状态

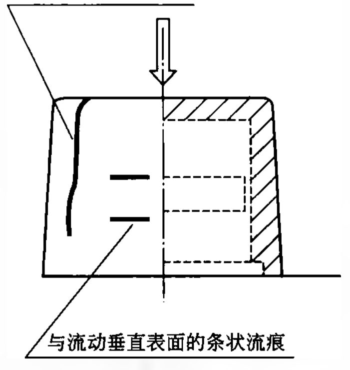


图 6-10 橡胶制品浇注法成型硫化的流痕示例

6.1.11 表面破坏

如图 6-11 所示为橡胶制品在表面施以应力状态下表面破坏示例。

6.1.12 尺寸变化

(1) *XY* 方向的尺寸 只要模腔尺寸不变就不会产生尺寸变化，但当胶料流动性出现异常时会产生尺寸变化（图 6-9）。对于浇注成型硫化法，浇口的形状和尺寸对硫化制品尺寸的变化有影响，与模具设计也有关系。流出的胶料受热状态局部不同时，流动性会出现差别，也影响硫化速率，进一步研究发现，交联密

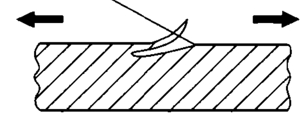


图 6-11　橡胶制品在表面施以应力状态下的表面破坏示例

度出现差别，收缩稍微不同，对制品尺寸变化都有影响。该问题有时也受季节因素影响，即有时也受投入胶料存放场所的温度或室温不同（如夏季和冬季温度差别、地区温度差别等）的影响。通常如果在某一窄的温度范围内投料则不成问题。

此外，有时在变更所设定的硫化温度时以及在变更硫化压力或变更成型硫化机时也会出现制品形状变化。特别是当硫化机的输出功率不同时，必须对单位面积硫化压力进行调整。单位面积硫化压力大时，收缩率会趋于减小。

(2) 厚度方向尺寸变化　制品厚度方向的变化多数为胶边厚度的变化。这种厚度方向的变化简单地说是由装料计量差错引起的。由流胶槽等吸收胶边，正确地保持制品厚度是通常的模具结构要求。

模具本身有时也会产生变形。因此，要考虑热板尺寸与模具尺寸的平衡，将硫化压力规定为所需的最低限度。制品厚度方向的尺寸变化有时还取决于胶料的流动状态。从投影面看，各处胶料最好都能以相同距离进行流动。只强调胶料质量而不考虑胶料的均匀流动有时会产生制品尺寸变化。

6.1.13　脱模不良

因材料批量变化等原因而使脱模性发生变化时，可认为是影响硫化速率的情况有变化。硫化速率慢时出现未硫化状态，黏附模具倾向增强，出现污染模具趋势。硫化速率快时出现过硫，制品伸长率降低，脱模性变差。此外，填充剂等配合剂的吸湿、加工机械的结露、水系防粘剂干燥不充分等以及混入水分都会使硫化后制品的脱模性变差而加速模具污染。

模具刚洗涤之后进行喷砂时，喷砂介质有时会黏附在模具上。此外，对模具过度喷砂时，模具表面的粗糙度也发生变化，也成为表面积扩大和污染的原因。对于稀释水的性质也要注意。

硫化制品出现外伤多数是在脱模时发生的。硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率在室温下的测定值较大，刚硫化后的硫化胶在 150℃ 以上的拉伸强度和拉断伸长率虽然依胶种的不同而有差异，但测定值大致为室温下测定值的 10%～15%，制品出模后于 100℃ 左右的温度下进行冷却后其测定值约为室温时测定值的

50%。因此，硫化制品脱模时产生的外伤虽然也与制品形状有关系，但强制将硫化制品从无圆角的凹槽等中拔出则容易给制品造成缺陷。硫化速率快时，制品产生的这种缺陷和由该缺陷引发的撕裂有增加趋势。作为硫化状态，硫化稍微不足（欠硫）的硫化胶其撕裂强度有增大趋势，因此利用这种性质来解决硫化制品脱模撕裂也是一种好方法。在模具温度方面必须注意局部出现高温和低温，而且还要检查加热器的断线和接触不良等情况。表 6-2 为不同胶种硫化胶在不同温度下的拉伸强度。

表 6-2 不同胶种硫化胶在不同温度下的拉伸强度

胶 种	拉伸强度/MPa		
	室温	121℃	205℃
天然橡胶	18.6	10.1	0.9
丁苯橡胶	15.7	8.3	1.2
丁腈橡胶	15.2	4.0	0.9
丁基橡胶	16.7	6.9	2.5
氯丁橡胶	12.9	9.8	1.0
氯磺化聚乙烯	15.3	6.4	2.5
丙烯酸酯橡胶	11.8	5.9	1.6
硅橡胶	6.4	3.5	2.1
氟橡胶	14.2	5.4	2.0

6.1.14 模具污染

模具污染问题应在配方设计和模具设计时考虑，在此讨论生产工艺流程中模具污染增大的问题。

根据对模具污染原因进行的深入研究大致可归纳如下。

① 硫化不足　因混炼胶的再加工（回炼）导致硫化时间延迟。

② 硫化温度　存在着引起硫化不足的温度变化。

③ 存放时间　存放中产生了喷霜和渗出。

④ 防粘剂　附着量多。

⑤ 脱模剂　脱模剂的浓度发生变化。

⑥ 稀释剂　稀释剂中含有水分等杂质。

⑦ 混入水分　由混炼机和配合剂带进水分，即湿度的影响。

⑧ 模具保管　模具保管中表面发生变化（如生锈），必须注意容易产生酸的混炼胶硫化后的模具保管。

空气湿度大时，往往会引起混炼胶中配合剂的分散不良，因此对季节因素要事先采取预防措施。

脱模剂成为污染原因之一时，由于脱模剂的性状变化而在所涂布的部分可观察到出现浑浊不清等变化。此外，当喷涂的空气压力降低，在喷雾状态下混入大液滴时，不仅会促进模具表面的污染，而且会对硫化制品表面状态产生不良

影响。

6.1.15　黏合不良

对于某些黏合不良，硫化后即可从硫化制品外观状态判断得知，例如存在暗泡等。但能否得到所需要的黏合强度，若不做破坏试验则没办法判断。由外观判断黏合部分发生局部脱层等缺陷时，可以根据发生脱层的部分推断黏合不良的原因。黏合由被粘材料、胶黏剂、硫化橡胶各界面的结合状态决定。因此，黏合不良可以说集中表现在被粘材料表面、胶黏剂内部和硫化橡胶层表面这三方面。

(1) 被粘材料界面剥离　被粘材料表面产生剥离的原因可认为是被粘材料表面处理不充分。被粘材料为金属时首先要对其进行脱脂处理。可使用的脱脂溶剂有很多种，但必须不含杂质。关于金属的脱脂处理，由于环保因素，现正转向使用碱化学试剂的方向。用碱化学试剂脱脂处理时，对于非铁金属要注意 pH 值，而且要充分进行水洗。

被粘材料的表面处理方法主要是氧化处理，就是橡胶在硫化中与胶黏剂之间通过化学反应将生成主价键的极性基均匀地建立在表面上。该表面状态可由表面形成的水的薄膜加以确认。由此可使处理表面容易附着水分。这种水分附着受操作时湿度的影响，对加热干燥后的过冷必须注意。据此，对表面处理后的被粘材料要缩短其干燥后的停放时间，进行等离子体或胶黏剂涂布，以防止新处理的表面被污染。

使用溶剂型打底胶浆和胶黏剂时，其残余溶剂便成为问题。溶剂从涂布面上挥发，温度高时挥发速率快，并在表面形成一层较硬的干保护膜，阻碍了内部溶剂的挥发。此外，若周围的湿度高，则因溶剂挥发会在涂布面上产生结露。表面形成的干硬保护膜会造成溶剂的残留，而涂布表面上的结露则使胶黏剂的性能降低。在打底胶浆上涂布胶黏剂时，溶剂也会侵入已干燥了的打底胶浆的涂膜中，引起溶剂残留问题。因此，如果不遵守有关溶剂型胶黏剂涂布工艺规定的干燥条件，则界面发生剥离的可能性会增高。

此外还有胶黏剂的使用问题。在胶黏剂保存期内发生分层（固体成分与溶剂分离）的情况下，若不进行充分搅拌，涂布量就会产生波动，干燥状态也不均匀，这便成为产生事故的原因。

(2) 硫化橡胶与胶黏剂的界面　胶黏剂涂层较厚或胶黏剂涂层中含有残余溶剂时，黏合强度降低。涂有胶黏剂的构件和未硫化橡胶通常在装模时进行组合。因此，要注意胶黏剂涂布面的污染。脱模剂的油雾是污染模具的祸根。未硫化橡胶表面存在喷霜或渗出物质时对黏合也起阻碍作用。能加快硫化速率的物质（促进剂等）的喷霜有妨碍黏合界面黏合的倾向。这种倾向使容易焦烧的胶料很难得到所要求的黏合强度。即使是正常状态的胶料，当硫化温度增高时也容易产生黏合不良。

6.1.16 喷霜

喷霜是硫化制品表面出现的粉化现象，在批量生产时发生就成为问题。寻求喷霜原因时，对多长时间不产生喷霜的探索较多。硫黄硫化体系会出现因硫化不足引起的硫黄析出和部分超促进剂析出，多硫化合物用量多时也容易引起析出。胶料中含升华性物质时，其硫化后的叠合往往成为喷霜的原因。对于有机过氧化物的分解残渣应特别注意。碳酸盐用量多时往往会析出到硫化制品表面，这种现象不能称为喷霜。胶料在加工过程中混入水分中的离子化物质也可认为是产生喷霜的原因。此时，作为产生喷霜的季节性因素，必须根据生产记录等原始资料进行追溯。由于容易错过发现时机，所以喷霜问题难以解决。

6.1.17 渗出

渗出是液体物质渗出到硫化制品表面上的现象，在液体配合剂中易产生渗出的多为与橡胶相容性差的物质。渗出的原因可认为是增塑剂等的计量错误和增塑剂品种选择错误等。此外，为防止材料之间黏合而使用的防粘剂中所含的水分及聚集块等，有时也成为引发渗出的原因。

对硫化制品过度施加压力时就有液体物质渗出，除压后渗出的液体物质也可能又被内部吸收而不留在表面，这种现象对表面的破坏只限于某一个点。

渗出物质和喷霜物质有时会对与硫化制品接触的构件产生污染或损害。关于这种损害，应在配方设计阶段进行研究，在生产时则难以解决。

6.1.18 变色与污染

在此所说的变色是关于黑色以外的有色橡胶制品的变色，分为局部变色和全面变色。局部变色的多为重叠部分，其原因可认为是受高温蓄热的影响。全面变色的原因是混炼中颜料分散不均匀，硫化温度的变动等。特别在掺混颜料的某个时候，会引起色泽变化。此外也要考虑防老剂的影响。

作为内部的污染，受硫化剂分散不良和石油类软化剂成分变化的影响，外部的污染有来自垫布的污染、粉尘的附着和操作的污染、混入杂质的污染、模具表面污染的迁移等。模具难以清洗部分的污染，有时无论怎么做都很难清除掉，必须从模具设计方面考虑加以解决。

6.1.19 老化

老化就是制品的寿命变得比使用保证期短，这个问题不经过相当长时间的调查研究则弄不清楚。生产时的记录非常重要，应特别注意材料的管理、硫化条件的变化、二次硫化或后硫化的影响、检查标准和检查环境等。

硫化返原或后硫化会引起表面老化。即使硫化条件不变，硫化后也要加速制品在空气中的冷却。

硫化制品表面有时很快就产生硬化和小龟裂，其原因被认为是氧化老化的结果。促进这种氧化老化的因素有喷霜和渗出，对存在这两种现象的橡胶进行二次硫化时会引起硫化制品表面的交联密度变化，成为表面硬化的原因。

这种老化不仅与橡胶制品的生产厂家有关，而且有时与使用条件的变化、接触物的变更、操作的问题等相互未确定因素有关。为解决制品老化的问题，了解其状态变化很重要，由使用环境引起的老化等对未来制品设计参考非常有益，因此，制品的使用记录和吸收相关方面的知识很重要。

6.2 加工工序的影响

橡胶制品生产厂家对生产现场各有各的技术和考虑方法，制造的产品也各有特色。但是，硫化的不合格品往往发生在临近最终的工序，因此损失较大。在此，从加工工序方面提出有关产生不合格产品的因素（表 6-3）。

表 6-3　加工工序与影响硫化质量的因素

工序	与硫化质量缺陷有关的因素
计量	计量误差、品牌变更、等级变更、容器污染等
混炼工序	1. 混炼温度（热历程）、机械清扫、配合剂分散 2. 防粘剂、回炼（返炼）
贮存保管	污染（混入杂质）、状态（温度、湿度等）、可用期限
预成型	1. 加工温度、热历程、再加工（回炼）、规格尺寸、表面状态 2. 收缩状态、防粘剂、垫布的污染
硫化	1. 模具结构、硫化机压力、温度调节装置、温度分布 2. 硫化温度、硫化时间 3. 装料尺寸和重量、材料温度 4. 操作顺序、硫化制品后处理（冷却、叠置等）
修边	方法、按材料区分、洗涤
检查	装置、方法、测定器具的精度、重点问题的指明、亮度

6.2.1 计量

(1) 计量误差　首先应对计量器的准确性进行确认，然后根据计量记录确认计量误差是否在允许范围内。

(2) 原材料的保管状态　原材料在保管中因吸湿产生的聚集块是分散不良的原因。在保管中，更应考虑材料与空气接触引起的变质、变色对制品性能的不良影响。

(3) 原材料品种和等级的变更　在成本居高不下的情况下，有时需在同一品种中进行等级变更。这种变更往往会影响到混炼加工、胶料流动性和硫化速率等。要注意胶料压片的收缩状态、预成型后的形状变化、黏合状态的变化等。对

于生胶可考虑分子量分布和防老剂等的影响，对于填充剂可考虑粒度分布、粒子形状、杂质等的影响，对于液体软化剂可考虑低分子成分等的影响。

对于与硫化速率和色调有关的少量添加剂，往往需要进行原材料批量间的检查。

(4) 容器等的污染 对于反复使用的容器，由于配合剂的附着等原因会造成混炼时添加量不足和容器皮重变化等情况。此外，容器有可能混入其他配合剂等的污染问题也是一个重要原因。

6.2.2 混炼工序

目前，橡胶制品生产厂家使用的混炼胶多采用通过专业混炼胶加工厂进行委托加工的方法。这种由外单位加工的混炼胶多数为不含硫化剂或促进剂的 A 种混炼胶，对于硫化速率慢的也有混入全部硫化剂和促进剂的 B 种混炼胶。有时也直接使用由生胶生产厂家配合的硬度不同的 A 种混炼胶。对于这些情况，必须考虑计量和混炼工序的因素。

混炼加工采用的是密闭式炼胶机，顺序如下：破胶（塑炼）→投入各种配合剂（补强剂、填充剂等）→均匀混炼→调节可塑性→排胶→开炼机压片（挤出机出片）→冷却（涂隔离剂防粘处理）→检查。从混炼开始到添加补强剂时，混炼胶的温度迅速上升。机械的冷却能力和混炼胶的生热等多种因素综合在一起，对配合剂的分散状态、凝胶的生成、混炼胶的黏度（可塑性）均产生影响。

用密炼机混炼时，装料容量是决定混炼胶质量好坏的重要因素，因此必须确定合理的装料容量。有的混炼转子的转速也可以变化，通过对装料容量和转子转速的选择调节生热，决定混炼时间内混炼胶的合理黏度。混炼中的上限温度和排胶时的上限温度根据配方内容确定，它对混炼胶的加工性能，特别是压延时的收缩、焦烧时间和流动性有影响。

混炼状态可通过表现在记录纸上的混炼时间过程、动力的载荷电流和混炼胶温度的图形进行监控。如果橡胶配方和混炼条件相同，则记录出的图形理应相同。对该混炼胶的门尼黏度、硫化仪的转矩值、焦烧时间、硫化速率、硫化胶的密度、规定条件下硫化后的定伸应力、拉断伸长率、硬度等进行试验，以便确认控制图形的上下限。对于委托外单位进行的混炼加工，可根据混炼胶的实际试验数据进行判断。

(1) 机械清扫 在使用各种各样生胶进行混炼作业时，密炼机混入杂质是不可避免的。密炼机的清扫虽然比较麻烦，但也要充分进行，而且要注意投料口附近、上顶栓和加压盖周围配合剂的聚集附着情况。

(2) 混炼温度 在分批混炼期间，为了冷却温度过高的混炼设备而进行空转时，有时因季节的原因冷却部因过冷状态而出现结露，在后续混炼时这种结露会引起胶料对设备壁面的打滑，并被配合剂吸收导致水分的混入，给硫化带来不良

影响。

混炼中的上限温度似乎对焦烧有影响，而排胶温度对硫化速率有影响，要预先检查混炼胶实际温度与计量仪器所示温度的差数。

(3) 配合剂的分散　排胶时同时出现粉体的场合容易造成分散不良。配合剂投入顺序不当和装料量不足有时也会增加混炼时间等。

在 A 种混炼胶中添加硫化剂进行混炼时，硫化剂必须在混炼胶均匀加热的状态下添加。因为加热部分的混炼胶较软，容易混入硫化剂，而低温部分的混炼胶较硬，难以混入硫化剂。两者交接处会产生收缩差而出现多孔状态，当多孔内大量进入硫化剂时，便形成聚集块，造成分散困难。此外，若加热过度，一旦温度超过配合剂的熔融温度就会造成分散不良。

(4) 隔离剂（防粘剂）　因为混炼后压片使用的隔离剂是中间材料，所以多用水性悬浮液。浸悬浮液冷却的胶片在进入后工序之前必须除去水分，经干燥后放置。积存在胶片凹凸底部的隔离剂特别容易残留，混入隔离剂水分的胶片在以后的辊炼工序中包辊性变差，水分被配合剂吸收时会产生不良影响。此外，这种水分一旦扩散到混炼胶中就会影响电性能，增大模具污染，有时会出现起泡现象。

(5) 再加工　再加工指的是压片、断材等的再加工，即该类混炼胶的回炼加工，是用开炼机等对室温的混炼胶进行预热和压延等的加工。此时，混炼胶较硬，在受到较强剪切力的作用下，可塑性增加，混炼胶黏度降低。其结果是混炼胶黏性增加，流动性增大，硫化速率迟缓。这种现象虽然也是配方方面的问题，但需要注意这种倾向。

此外，压片时胶料的变形也变小，产品尺寸稳定性提高；但胶料内消除空气的力也减小，硫化时容易出现气泡等质量缺陷。因此，要遵守在新的混炼胶中能够混入回炼混炼胶量的限度（一般不超过用胶量的 30%），而且必须预先确认回炼胶未出现焦烧现象。

6.2.3 保管

保管是指生产过程中工序间的停留部分。它包括 A 种混炼胶、B 种混炼胶和各种未硫化的半成品的保管。

(1) 保管环境　首先应确认保管场所不会发生异物混入。因担心焦烧而在低温下保管时，如果与作业场所的温差较大，往往未硫化橡胶表面上会附着水滴（结露），成为外观质量差和模具污染等的原因。若装模的混炼胶温度低，则对胶料流动性和模具温度有影响。

(2) 保管期限　根据环境温度的不同，未硫化胶最好是在其表面不产生喷霜和渗出的期限内用完，半成品含有促进硫化速率的配合剂时，其发生流动性变差的概率会增多。使用相容性好的液体软化剂时，保管期间半成品的表面黏性增大，容易出现缺胶等外观质量差的问题。

6.2.4 预成型

橡胶制品预成型是用模具将混炼胶成型为适于硫化形状，可分为用开炼机加工的较厚出片、用压延机压延的较薄压片、用挤出机挤出的棒状和管状半成品等。无论采用哪一种预成型方法，压延效应均在未硫化状态下发生，而且都产生方向性收缩。产生方向性收缩的预成型半成品硫化后，制品在伸长率等方面会产生各向异性。如果在未硫化状态下这种压延效应能充分收缩，则其影响就比较小。

(1) 热历史 这是指混入全部硫化剂的B种混炼胶的热历程，包括接受加工机械的热、加工中的自身生热等。热历程关系到胶料的焦烧问题。

(2) 规格尺寸 模具一次注射所需的混炼胶量用质量进行计量，胶片厚度和裁断尺寸的判断等有各种各样的方法。在用质量计量时，要确认计量器的精度问题；在用胶片厚度或尺寸计量时，要确认测定后有无变化。一旦混炼胶收缩产生尺寸变形时，混炼胶沿收缩方向的流动性就有减小的倾向。

(3) 垫布的影响 预成型时压延胶片用塑料薄膜等垫布进行卷取而不使用隔离剂或扑粉等。由胶片收缩引起的塑料薄膜垫布的皱褶传递到胶片表面上。对于板状橡胶制品，皱褶的影响多反映在制品表面。该问题是由混炼胶流动距离短引起的，但作为厚度尺寸则无问题（参见图 6-1）。

此外，用化纤织布作垫布时，有时制品表面会出现织物编织纹理。这种垫布往往会引起喷霜的问题。

对混炼胶使用绝缘性垫布时，如果从混炼胶表面突然剥下绝缘性的垫布，则该垫布的表面会出现剥离带电现象。用塑料薄膜作垫布时，往往因这种带电现象吸附浮游的粉尘，成为混炼胶污染的原因，对此必须予以注意。

6.2.5 硫化

(1) 模具结构需要考虑的问题

① 硫化制品脱模时，模具与制品之间呈似真空的结构，往往会造成脱模困难，且制品易带外伤。

② 模腔终点由于没有排气道，胶料流动的端头容易产生气泡、缺损、疵点或橡胶变质等质量缺陷。

③ 模具的表面对胶料的流动有很大影响，例如，模具表面呈切削痕样的线状，在与线状成直角方向上，胶料会流动困难。

④ 整个模具，包括胶边的周围在内，应能保持均匀的压力。

⑤ 导柱、脱模销应能与衬套之间精确地配合一致。

⑥ 应能保持与热板接触的模具外表面的平滑性。

⑦ 应设计为容易清洗和修补的模具结构或装配式结构。

(2) 硫化机的能力 指对于加压方向投影面积可得到的硫化压力。该压力由

模具受压面积与所用硫化机柱塞面积之比确定。

(3) 温度调节装置　必须正确地测量、调节模具的温度，感温元件往往因老化而变得不敏感。要预先检查调温装置与模腔表面温度的一致性。此外，必须注意加热器的断线问题。

(4) 硫化温度与时间　对设定的硫化温度和硫化时间必须予以确认。硫化温度变更时，用硫化仪对硫化状态进行检验，最好对物性能进行检验。硫化时间变更时也要对物理性能预先进行检验。

一般将通过硫化仪得到的 t_{10} 时间作为焦烧时间，在该时间内必须施以最终硫化压力。在对硫化机和硫化方法等进行变更时，要对能满足这些条件的事项进行检验。

(5) 装料的尺寸与定量　多模腔模具硫化时，预成型混炼胶的形状是一个问题。对于注压硫化，调节一下计量即可，但对于模压硫化，则必须裁断压片，裁断挤出半成品等以及进行称量。要考虑模腔内胶料流动方法和形状选择等。对于板状制品，必须注意混炼胶裁断后的收缩问题。混炼胶的收缩部分容易出现缺胶。

(6) 装料的温度　混炼胶的温度和流动性按配方的不同而各异，但一般温度高时在较小的外力作用下即能流动。准备装模具的混炼胶一般放置在与此时的室温等同的状态下。装入模具的混炼胶与模具接触后通过传热被加热。初期施压时，由于加热不充分，混炼胶的流动性不好。因此，为了强迫混炼胶流动，必须施以高压。该混炼胶的温度受季节的影响，随作业的环境（地区等）而变化。有时微小的温差就会成为硫化质量事故的原因。对于高输出功率硫化机，其硫化制品的不合格率趋于减少。预先将装模混炼胶加热到一定温度，即使用低输出功率硫化机也能使其充分硫化。为排出卷入模腔中的空气或某些化学气体而进行的排气操作，在混炼胶多少还残留收缩力的状态下进行，效果较好。排气效果往往依混炼胶的加热状态而变化。对于硫化机的输出功率，硫化压力充裕较好，最好是在最高输出功率的 80%以内。装入模具的混炼胶伴随着温度的上升产生热膨胀，同时对硫化机也施加负荷。

(7) 操作顺序　要严格遵守硫化操作顺序，还要注意模具更换、安装时易产生的伤痕和错位等问题。

(8) 硫化制品的处理　硫化后的制品立即堆放，导致制品长时间不能冷却，以及制品之间在高温接触时表面黏着，而剥开后表面状态出现异常等的问题。对于用纤维等补强的橡胶复合材料，其内部纤维有时因硫化橡胶表面受到冲击而被破坏。这种情况从硫化橡胶表面完全看不出来，因此在处理这样的橡胶制品时要倍加注意。

6.2.6　修边

修边是硫化制品的精加工工序，是用冲切机、剪刀等工具将不需要的胶边从

制品上去掉的工序。根据硫化制品形状的不同可使用冷冻式修边机修边、成套冲模冲切修边、冲头冲切修边等各种方法。

修边的难易取决于模具结构。为便于排气和使制品容易脱模，根据制品用途在无损于制品的位置上设置模具分型面。用冷冻法去边时，若不能预先确定薄胶边的具体厚度，有时就不能干净地去边，也有制品因此受损而留下伤痕。

制品的胶边被切断，从而露出了内里，加速了渗透，因此在模具设计时必须充分注意。

修边后清洗时，在制品的平面部分存在水膜的状态下进行重叠干燥，有时干燥后重合面之间会黏合在一起，成为产生外观质量缺陷的原因。对于小型或板状制品，容易因不能剥离，而造成批量制品不合格。

6.2.7 检查

硫化制品的检查在工序之间或在最终阶段时进行。对外观质量的检查要有明确规定的判断标准，否则不同的人检查和判断会有差别。图像处理等操作也有必要对制品放置方法进行统一规定。人的目视检查存在可靠性的问题，偶尔会因疲劳发生判断错误等。此外，检验场所光亮度和光源的方向等对判断也有一定的影响。

对于制品尺寸的检查，必须定期检查校正测量器具的精度。对于制品来说，依赖器具进行测定，数值会发生变化，数值容易变动部分的测定必须考虑测定方法。

6.3 解决硫化质量缺陷的对策

要降低不合格品率，必须了解影响制品质量的因素，并了解质量缺陷对制品功能的影响。不合格品缺陷的原因及对制品功能的不良影响见表 6-4。

表 6-4 不合格品缺陷的原因及对制品功能的不良影响

不合格品的质量缺陷	工序上的主要原因	对制品功能的不良影响
表面异常(平面部、胶边部)	焦烧	1. 物理性能、特性不均等 2. 密封性降低(密封垫类等) 3. 内部存在流痕 4. 由载荷等引起的破坏
缺胶(明疤)	1. 橡胶黏着增大 2. 模具污染	1. 物理性能降低 2. 接触物质浸透性增加
表面缺陷(麻点、气泡、砂眼)	1. 分散不良 2. 混入杂质等	1. 形成应力集中点 2. 形成破坏起点
流痕	1. 模具污染 2. 脱模剂等	密封性减低
开模缩裂	焦烧	形成破坏起点

续表

不合格品的质量缺陷	工序上的主要原因	对制品功能的不良影响
黏合不良	工序上的问题	功能缺陷(由剥离产生的缺陷)
产生针孔(膜状制品等)	1. 分散不良 2. 混入杂质	气体、液体泄漏
外观不当	1. 模具污染 2. 硫化温度降低	1. 物理性能、特性降低 2. 欠硫,对周围或接触物污染
硫化后的问题(喷霜等)	1. 硫化温度降低 2. 工序的条件变更	1. 对周围污染、变质 2. 接触物的变质、损伤

从表 6-4 可见，硫化质量缺陷与混炼胶焦烧、模具结构、模具的维护保养、胶料的分散和流动、硫化设备（特别温度的控制）、工艺操作等有着密切的关系。关于硫化质量缺陷的对策应当归结到对质量原因的追究和对生产现场的检查。

参考文献

[1] 约翰.S迪克著. 橡胶技术-配合与性能测试［M］. 游长江等译. 北京：化学工业出版社，2005.
[2] 约翰.G萨默著. 工程橡胶制品［M］. 游长江译. 北京：化学工业出版社，2010.
[3] 游长江等. 橡胶工业手册-试验与检验［M］. 北京：化学工业出版社，2012.
[4] 张安强，游长江主编. 橡胶塑炼与混炼［M］游长江主编. 现代橡胶技术丛书. 北京：化学工业出版社，2012.
[5] 王慧敏，游长江. 橡胶制品与杂品［M］//游长江主编. 现代橡胶技术丛书. 北京：化学工业出版社，2012.
[6] 王慧敏，游长江. 橡胶分析与检验［M］//游长江主编. 现代橡胶技术丛书. 北京：化学工业出版社，2012.
[7] 杨顺根等. 橡胶工业手册（修订版）：第九分册［M］. 北京：化学工业出版社，1992.
[8] 谢遂志等. 橡胶工业手册（修订版）：第一分册［M］. 北京：化学工业出版社，1989.
[9] 梁星宇. 橡胶工业手册（修订版）：第三分册［M］. 北京：化学工业出版社，1990.
[10] 邓本诚等. 橡胶工艺原理［M］. 北京：化学工业出版社，1984.
[11] 郑秀芳等. 橡胶工厂设备［M］. 北京：化学工业出版社，1984.
[12] 吴晓谦. 橡胶制品工艺［M］. 北京：化学工业出版社，1993.
[13] 霍玉云. 橡胶制品设计与制造［M］. 北京：化学工业出版社，1984.
[14] 杨清芝. 现代橡胶工艺学［M］. 北京：中国石化出版社，1997.
[15] 王文英. 橡胶加工工艺［M］. 北京：化学工业出版社，1993.
[16] 唐国俊等. 橡胶机械设计（上）［M］. 北京：化学工业出版社，1984.
[17] 马占兴等. 橡胶机械设计（下）［M］. 北京：化学工业出版社，1984.
[18] 杨顺根. 橡胶机械安装维护保养和检修［M］. 北京：化学工业出版社，1999.
[19] 翁国文. 橡胶硫化［M］. 北京：化学工业出版社，2005.
[20] 聂恒凯. 橡胶通用工艺［M］. 北京：化学工业出版社，2009.
[21] 翁国文. 实用橡胶配方技术［M］. 北京：化学工业出版社，2009.
[22] 聂恒凯. 橡胶材料与配方［M］. 北京：化学工业出版社，2009.
[23] 谢遂志，刘登祥，周鸣銮. 生胶与骨架材料［M］. 北京：化学工业出版社，1989.
[24] 霍夫曼W. 橡胶硫化与硫化配合剂［M］. 王梦蛟，曾泽新，汪岳新译；北京：石油化学工业出版社，1975.
[25] 谢遂志，刘登祥，周鸣銮. 生胶与骨架材料［M］. 北京：化学工业出版社，1989.
[26] 王作龄. 橡胶的硫化及成型技术［J］. 世界橡胶工业，2008（1-3）.
[27] 君轩. 抽真空平板硫化机［J］. 世界橡胶工业，2011，38（7）：51-52.
[28] 范景云，石标，李春玲. 包布式橡胶V带鼓式硫化机硫化新工艺的探究［J］. 中国橡胶，2011，27（5）：36-38.
[29] 程源. 鼓式硫化宽幅印花导带［J］. 印染，1997（03）：21-21.
[30] 孟宪德，王名东，纪奎江，马培瑜. 平衡硫化体系硫化天然橡胶的性能研究［J］. 橡胶工业，1995，42（9）：521-525.
[31] 徐文总，赵青春. 抗硫化返原剂在纯天然橡胶复合体系中的应用研究［J］. 弹性体，2006，16（03）：

5-9.
[32] 杨雪梅，陈福林，刘晓暄，周彦豪．有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展［J］．特种橡胶制品，2009，30（3）：79-80.
[33] 鲍矛，康兴川，矫阳，张艳霞，刘江伟，郭振涛．γ射线及电子束辐射预硫化天然橡胶的比较研究［J］．特种橡胶制品，2008，29（2）：17-19.
[34] 鲍矛，矫阳，康兴川，李淑凤，郭振涛，尚宏忠．γ射线辐射预硫化天然橡胶的研究［J］．同位素，2008，21（2）：114-116.
[35] 王作龄．氯丁橡胶配方技术［J］．世界橡胶工业，1998，1（1）：56-61.
[36] 袁晓芳，吴国章，吴驰飞．新型配位交联硫酸铜/丁腈橡胶复合材料的影响因素［J］．特种橡胶制品，2007，28（4）：16-19.
[37] 吴驰飞，牟海艳，沈飞，郭卫红，袁晓芳．丁腈橡胶的配位硫化［J］．高分子通报，2009，(6)：13-20.
[38] 王作龄．丁腈橡胶配方技术［J］．世界橡胶工业，1998，25（3）：54-55.
[39] 焦志民，孙玉．硫化体系对氢化丁腈橡胶性能的影响［J］．橡胶工业，2006，53（5）：297-298.
[40] 翟月勤．氢化丁腈橡胶的硫化体系及特性［J］．世界橡胶工业，2002，29（3）：18-20.
[41] 王作龄．卤化丁基橡胶的硫化体系［J］．世界橡胶工业，1999，26（4）：50-62.
[42] 黄文润．混炼硅橡胶的配合技术［J］．有机硅材料，2006，20（1）：42-47.
[43] 付铁柱，蔡怀勋，汪星平．氟橡胶及硫化机理概述［J］．化工生产与技术，2011，18（5）：1-5.
[44] 刘爱堂．氟橡胶的配合［J］．橡胶参考资料，2001，31（1）：1-9.
[45] 方晓波，黄承亚．氟橡胶硫化机理的研究［J］．有机氟工业，2007，(4)：28-33.
[46] 段栋．不同硫化体系氟橡胶硫化特性及物理性能的对比［J］．特种橡胶制品，2010，31（6）：41-45.
[47] 梁中华，周丽玲，谢宝华，李坤．氟橡胶双酚AF/BPP硫化体系硫化特性的研究［J］．弹性体，2005，15（04）：52-54.
[48] 胡钊，黄承亚．26型氟橡胶硫化体系的研究［J］．合成材料老化与应用，2007，36（4）：13-16.
[49] 齐藤孝臣，王作龄．氯醚橡胶加工技术［J］．橡胶译丛，1997，(3)：48-51.
[50] 邵壮，赵素合，苗亚男．硫化剂TCY在ECO胶料中的应用［J］．橡胶工业，2004，51（12）：721-723.
[51] 翁国文，李芹，黄飞，徐艳．TCY硫化体系对均聚氯醚橡胶性能的影响［J］．特种橡胶制品，2007，28（4）：33-37.
[52] 王作龄．氯磺化聚乙烯配方技术［J］．世界橡胶工业，2000，27（1）：46-47.
[53] 宋静芳．NR/EPDM并用橡胶共硫化的研究［J］．科技资讯，2007，23（20）：31-38.
[54] 齐兴国，王进，李荣勋，杨军，刘光烨．过氧化物体系中天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶的共硫化［J］．合成橡胶工业，2008，31（2）：122-126.
[55] 吴获．天然橡胶与聚氯乙烯并用胶的性能［J］．世界橡胶工业，2000，27（3）：20-23.
[56] 王作龄．橡胶并用及硫化体系［J］．世界橡胶工业，1999，26（3）：2-8.
[57] 张锐．硅橡胶的硫化机理研究［J］．电子材料与电子技术，2008（2）：2.

现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

《生胶及其共混物》

《橡胶助剂》

《橡胶补强填充剂》

《橡胶塑炼与混炼》

《橡胶压延与挤出》

● 《橡胶硫化》

《轮胎》

《橡胶制品与杂品》

《功能橡胶制品》

《橡胶分析与检验》

ISBN 978-7-122-16274-8

9 787122 162748

www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

销售分类建议：橡胶/高分子材料

定价：48.00元

[General Information]
书名=橡胶硫化
页数=205
SS号=13215599